

E.A.Bratu

OPERATII UNITARE IN INGINERIA CHIMICA

Vol. III

Editura tehnica

Emilian A. Bratu

OPERATII UNITARE ÎN INGINERIA CHIMICĂ

Vol. III

EDITURA TEHNICA
București — 1985



În volumul III, ultimul din această lucrare, sînt prezentate elementele fundamentale ale proceselor de difuzie, operațiunile și utilajele respective, care au aplicații multiple în industria chimică, petrolieră, petrochimică, biochimică ș.a.

Cartea cuprinde: difuziunea, absorbția, distilarea și rectificarea, sublimarea, adsorbția, extracția lichid-lichid, fluidizarea și analogia proceselor de transfer.

Lucrarea tratează atât aspectul teoretic cit și metodele de dimensionare a utilajelor de transfer de masă, prezentînd numeroase exemple de calcul.

Se adresează inginerilor chimiști și petroliști (din cercetare, proiectare și industrie), chimiștilor, biochimiștilor, studenților de la facultățile de profil, precum și maiștrilor operatori care activează în aceste domenii.

CUPRINS

Volumul I

Introducere

Partea întâi. Pregătitoare

- Cap. 1. Mărimi, unități de măsură, analiza dimensională, similitudine
- Cap. 2. Bilanțul de materiale
- Cap. 3. Bilanțul termic

Partea a doua. Operații mecanice

- Cap. 4. Sisteme eterogene
- Cap. 5. Transportul și dozarea materialelor granulare
- Cap. 6. Mărunțirea materialelor
- Cap. 7. Fraționarea granulometrică a amestecurilor polidisperse solide

Partea a treia. Curgerea și transportul fluidelor

- Cap. 8. Mecanica fluidelor
- Cap. 9. Conducte și armături
- Cap. 10. Pompe pentru lichide
- Cap. 11. Pompe pentru gaze
- Cap. 12. Pompe de vid

Anexa

Volumul II

Partea a patra. Operații în sisteme eterogene

- Cap. 13. Amestecarea
- Cap. 14. Sedimentarea
- Cap. 15. Filtrarea
- Cap. 16. Centrifugarea
- Cap. 17. Separarea sistemelor eterogene gazoase

Partea a cincea. Operații termice

- Cap. 18. Transferul termic
- Cap. 19. Încălzirea aparatelor din industria chimică
- Cap. 20. Schimbătoare de căldură
- Cap. 21. Răcirea și condensarea
- Cap. 22. Vaporizarea
- Cap. 23. Cristalizarea
- Cap. 24. Uscarea

Volumul III

Partea a șasea. Operații de difuziune

- Cap. 25. Difuziunea
- Cap. 26. Absorbția
- Cap. 27. Distilarea și rectificarea
- Cap. 28. Sublimarea
- Cap. 29. Adsorbția
- Cap. 30. Extracția lichid-lichid
- Cap. 31. Fluidizarea
- Cap. 32. Analogia proceselor de transfer

Cuprins

Capitolul 25. Difuziunea sau transferul de masă	11	Capitolul 26. Absorbția	31
25.1. Ecuațiile fundamentale ale difuziunii	11	26.1. Echilibrul gaz-lichid	31
25.1.1. Legea lui Fick	11	26.2. Dinamica absorbției	34
25.1.2. Ecuația diferențială a difuziunii	12	26.2.1. Coeficienți de absorbție ...	34
25.1.2.1. Coeficientul de difuziune	14	26.2.1.1. Coeficienți de transfer raportați la raportul molar	35
a) Pentru gaze	14	26.2.1.2. Determinarea coeficienților de absorbție	37
b) Pentru lichide	15	a) Pentru coloane cu umplutură	39
25.1.3. Difuziunea într-o singură fază	16	26.2.1.3. Alte relații pentru determinarea coeficienților de transfer	40
25.1.3.1. Difuziunea într-un amestec binar de gaze	16	a) Pentru absorbția dioxidului de carbon în apă	40
25.1.3.2. Procedee bazate pe difuziunea într-o singură fază	17	b) Pentru absorbția amoniacului în apă	41
a) Difuziunea de masă sau atmoliza	17	c) Pentru absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric	41
b) Difuziunea termică sau termodifuziune	18	26.3. Calculul coloanelor de absorbție	41
c) Difuziunea prin membrane găurite	19	26.3.1. Bilanțul de materiale	41
25.1.4. Difuziunea între două faze	20	26.3.2. Diagrama de echilibru	42
25.1.4.1. Teoria stratului dublu	20	26.3.3. Valoarea minimă a raportului L/G	43
a) Difuziunea prin stratul limită gazos	20	26.3.4. Numărul de talere teoretice în coloanele de absorbție... ..	44
b) Difuziunea prin stratul limită lichid	22	26.3.4.1. Numărul de talere reale	45
25.1.4.2. Coeficienți totali de transfer	23	26.3.5. Coloane de absorbție cu umplutură	46
25.1.4.3. Alte teorii ale transferului interfazic de masă... ..	24	26.3.5.1. Volumul umpluturii	46
25.1.4.4. Similitudinea și analiza dimensională aplicate la difuziune	25	26.3.5.2. Numărul unităților de transfer și înălțimea unității de transfer	50
a) Similitudinea	25	26.4. Absorbere	52
α) Similitudinea geometrică	25	26.4.1. Absorbere de suprafață... ..	52
β) Similitudinea de curgere	25	26.4.2. Absorbere prin barbotare	53
γ) Similitudinea de difuziune	25	26.4.3. Absorbere prin pulverizare	54
b) Analiza dimensională... ..	26	26.4.3.1. Scrubere fără umplutură	54
25.2. Operații bazate pe difuziunea între două faze	28	26.4.3.2. Scrubere mecanice	54
Bibliografie	30	26.4.4. Absorbere cu umplutură... ..	56
		26.4.4.1. Pierderea de presiune în absorberele cu umplutură	56

a) Pierderea de presiune în domeniul de sub punctul de încărcare	58	b) Când volatilitatea relativă este constantă	95
b) Determinarea punctului de înecare	59	c) Când y_1/x_1 este constant	96
c) Regimul optim de funcționare al coloanei	59	27.2.1.2. Amestecuri multiple	96
26.4.4.2. Distribuția lichidului	62	27.3. Distilarea în echilibru sau integrală	99
26.4.4.3. Instalația de absorbție și desorbție	62	27.4. Rectificarea continuă a amestecurilor binare	99
26.5. Chemosorbția	63	27.4.1. Rectificarea amestecurilor binare în coloane cu talere	100
Bibliografie	64	27.4.2. Talerul teoretic	100
		27.4.2.1. Determinarea numărului de talere teoretice ...	101
Capitolul 27. Distilarea și rectificarea		a) Metoda grafică McCabe-Thiele	102
27.1. Echilibrul lichid-vapori	65	α) Bilanțuri de materiale	102
27.1.1. Amestecuri ideale, legea lui Raoult	66	β) Bilanțul termic	103
27.1.1.1. Volatilitatea și volatilitatea relativă	67	γ) Drepte de operație ...	104
27.1.1.2. Relații deduse din legea lui Raoult	68	— Dreapta de concentrare	104
27.1.1.3. Diagrama presiunilor	69	— Dreapta de epuizare	105
27.1.1.4. Diagrama de fierbere	69	δ) Punctul de intersecție între dreapta de concentrare și dreapta de epuizare	105
27.1.1.5. Diagrama de echilibru	71	ε) Construcția grafică... ..	107
27.1.1.6. Diagrama entalpie-concentrație (Ponchon) pentru distilarea unui amestec binar	71	ζ) Reflux minim, reflux total	108
27.1.2. Amestecuri neideale	72	b) Metoda grafică cu ajutorul diagramei entalpie-concentrație (Ponchon)	109
27.1.2.1. Determinarea coeficienților de activitate	73	27.4.2.2. Bilanțul termic	114
a) Ecuațiile lui Margules	74	27.4.2.3. Diametrul coloanei ...	116
b) Ecuațiile lui van Laar... ..	74	27.4.2.4. Refluxul optim	117
c) Metoda analitică	74	27.4.2.5. Starea termică a alimentării coloanei	118
27.1.3. Amestecuri azeotrope	78	27.5. Rectificarea discontinuă	119
27.1.3.1. Amestecuri azeotrope pozitive sau amestecuri cu punct minim de fierbere... ..	78	27.5.1. Rectificarea cu reflux constant	120
27.1.3.2. Amestecuri azeotrope negative sau amestecuri cu punct maxim de fierbere... ..	78	27.5.2. Rectificarea cu concentrație constantă a distilatului	122
27.1.4. Sisteme nemiscibile și sisteme parțial miscibile	83	27.6. Rectificarea continuă a amestecurilor multiple	123
27.1.4.1. Sisteme nemiscibile	83	27.6.1. Componenti cheie	124
27.1.4.2. Sisteme parțial miscibile	85	27.6.2. Metode pentru determinarea numărului de talere teoretice	124
27.1.5. Influența presiunii asupra echilibrului lichid-vapori	85	27.6.2.1. Metoda din taler în taler	124
27.1.6. Tabelul echilibrelor lichid-vapori	87	a) Relația de echilibru	125
27.1.7. Amestecuri multiple	92	b) Relația de operație	125
27.1.8. Amestecuri complexe	93	27.6.2.2. Metoda Lewis și Cope	130
27.2. Distilarea simplă sau diferențială	93	27.6.2.3. Metoda lui Gilliland... ..	131
27.2.1. Teoria distilării simple, discontinue	94	a) Numărul minim de talere teoretice (metoda lui Fenske)	131
27.2.1.1. Amestecuri binare ...	94	b) Determinarea refluxului minim (metoda lui Colburn)	132
a) Când curba de echilibru este cunoscută	94	27.7. Distilarea azeotropă și distilarea extractivă	134
		27.7.1. Distilarea azeotropă	135

27.7.1.1. Separarea benzenului din benzină	136	28.3. Calculul sublimării	170
27.7.1.2. Obținerea alcoolului etilic absolut	137	28.3.1. Sublimarea simplă	171
27.7.2. Distilarea extractivă	138	28.3.2. Sublimarea cu antrenant... ..	172
27.7.2.1. Concentrarea acidului azotic prin distilare extractivă	139	28.4. Instalații de sublimare	174
27.8. Coloane de rectificare	140	28.4.1. Instalații cu funcționare discontinuă	175
27.8.1. Coloane cu talere cu clopote	140	28.4.1.1. Sublimarea iodului	175
27.8.1.1. Numărul talerelor reale, eficiența talerelor ...	141	28.4.1.2. Instalația pentru sublimarea acidului salicilic ...	175
a) Eficiența globală	141	28.4.1.3. Instalații pentru sublimarea pirogalolului	177
b) Eficiența talerului, după Murphree	141	28.4.1.4. Instalația pentru sublimarea camforului sintetic	177
c) Eficiența locală, după Murphree	141	28.4.1.5. Sublimarea antracenu-ului	178
27.8.1.2. Viteza vaporilor și distanța dintre talere	143	28.4.1.6. Purificarea metalelor	178
27.8.1.3. Clopotele	144	28.4.1.7. Instalație cu aplicații generale	178
27.8.1.4. Curgerea lichidului, praguri, deversoare	146	28.4.2. Instalații cu funcționare continuă	178
27.8.1.5. Pierderea de presiune în coloană	146	28.4.2.1. Instalație pentru sublimarea fosforului	178
27.8.2. Coloane cu talere din plăci perforate sau site	148	28.4.2.2. Instalație pentru sublimarea substanțelor care nu rezistă la încălzire îndelungată	179
27.8.3. Coloane cu talere cu valve	149	28.4.2.3. Instalație cu desublimare prin fluidizare	180
27.8.4. Coloane cu umplutură	150	28.4.3. Sublimarea însoțită de reacție chimică	180
27.8.4.1. Diametrul coloanei cu umplutură	150	28.4.4. Condensarea (desublimarea) fracționată	181
27.8.4.2. Înălțimea stratului de umplutură	150	<i>Bibliografie</i>	181
27.9. Rectificarea amestecurilor gazoase lichefiate	152	<i>Capitolul 29 Adsorbția</i>	182
27.9.1. Rectificarea aerului lichid	154	29.1. Considerații teoretice	182
27.9.1.1. Instalații cu coloană de epuizare	155	29.1.1. Echilibrul de adsorbție ...	184
27.9.1.2. Instalații cu coloană simplă	155	29.1.2. Teoriile adsorbției	186
27.9.1.3. Instalații cu coloană dublă	156	29.1.2.1. Teoria stratului monomolecular (<i>Langmuir</i>) ...	186
27.10. Antrenarea cu vaporii	158	29.1.2.2. Teoria stratului polimolecular (<i>Langmuir, Brunauer</i>)	186
27.11. Distilarea moleculară	159	29.1.2.3. Teoria condensării capilare	186
27.11.1. Aparate de distilare moleculară	160	29.1.3. Ecuațiile adsorbției	186
<i>Bibliografie</i>	162	29.1.3.1. Ecuația lui <i>Freundlich</i>	186
<i>Capitolul 28. Sublimarea</i>	164	29.1.3.2. Ecuația lui <i>Langmuir</i>	187
28.1. Diagrama fazelor	164	29.1.3.3. Ecuația lui <i>Schmidt</i> ...	187
28.2. Procedee de sublimare	167	29.1.3.4. Ecuația empirică ...	187
28.2.1. Sublimarea simplă	167	29.2. Considerații practice	187
28.2.2. Sublimarea cu antrenant... ..	168	29.3. Cinetica adsorbției	188
28.2.3. Sublimarea fracționată ...	169	29.4. Adsorbanti	189
28.2.4. Factorii care influențează sublimarea	169	29.4.1. Cărbunele activ	189
28.2.4.1. Vaporizarea	169	29.4.2. Gelul de silice	189
28.2.4.2. Transportul vaporilor	169	29.4.3. Alumina activată	190
28.2.4.3. Desublimarea	170	29.4.4. Pământuri decolorante ...	190
		29.4.5. Site moleculare	190

29.5. Procedee și aparate de adsorbție	191	30.2.2. Extracția simplă, cu contact multiplu	214
29.5.1. Adsorbția statică	191	30.2.2.1. Reprezentarea și calculul cu ajutorul graficului ternar	215
29.5.2. Adsorbția dinamică	192	30.2.3. Extracția cu contact multiplu, în contracurent	216
29.5.2.1. Adsorbția	192	30.2.3.1. Determinarea numărului de unități teoretice de extracție cu ajutorul graficului ternar	216
29.5.2.2. Desorbția (adsorbitului) sau regăherarea (adsorbantului)	193	30.2.3.2. Determinarea numărului de unități teoretice de extracție cu ajutorul diagramei de echilibru	218
29.5.2.3. Răcirea adsorbantului	193	30.2.4. Extracția în contracurent, cu reflux	219
29.5.3. Adsorbția continuă	196	30.2.5. Extracția diferențială, în contracurent	220
29.5.3.1. Instalații continue funcționând în regim staționar (permanent)	196	30.2.5.1. Coloane cu umplutură	222
29.5.3.2. Instalații continue cu adsorbere rotative	197	30.3. Coeficienți de transfer și înălțimea unității de transfer	226
29.5.4. Hipersorbția	197	30.4. Extractoare	227
29.5.4.1. Instalația pseudocontinuuă	198	30.4.1. Extractoare cu unități de extracție distincte	227
29.5.4.2. Instalația continuă	198	30.4.1.1. Pentru instalațiile cu funcționare discontinuuă	228
29.5.5. Persorbția	200	30.4.1.2. Pentru instalațiile cu funcționare continuă	228
Bibliografie	201	30.4.2. Extractoare continue în contracurent	229
Capitolul 30. Extracția lichid-lichid	202	30.4.2.1. Coloane cu pulverizarea fazei disperse	229
30.1. Teoria extracției	202	30.4.2.2. Coloane cu șicane sau talere	230
30.1.1. Terminologie, principii, aplicații	202	30.4.2.3. Coloane cu umplutură	230
30.1.2. Echilibre în sisteme ternare lichide	204	30.4.2.4. Coloane cu elemente rotative	231
30.1.2.1. Constanta de distribuție	205	a) Coloana Scheibel	231
30.1.2.2. Selectivitatea	205	b) Coloana Reman	232
30.1.2.3. Sisteme ternare	205	c) Extractorul centrifug	232
30.1.2.4. Graficul ternar	205	30.4.2.5. Coloane cu pulsații	232
30.1.2.5. Tipuri de sisteme ternare	207	30.5. Repartizarea în contracurent	233
30.1.2.6. Interpolarea liniilor de legătură	208	Bibliografie	235
a) Determinarea grafică a liniei de legătură corespunzătoare unui amestec R sau E dat	208	Capitolul 31. Fluidizarea	236
b) Interpolarea grafică pentru determinarea liniei de legătură corespunzătoare unui amestec global dat	209	31.1. Principiul fluidizării	236
30.1.2.7. Influența temperaturii	209	31.2. Considerații teoretice	238
30.1.2.8. Alte metode de reprezentare grafică	209	31.2.1. Dinamica stratului fluidizat	238
a) Diagrama de echilibru	209	31.2.1.1. Expandarea stratului	238
b) Diagrama de selectivitate	210	31.2.1.2. Pierderea de presiune	238
c) Diagrama S, B	211	31.2.1.3. Viteza fluidului la începutul fluidizării	240
d) Diagrame rectilinii	212	31.3. Transferul termic în stratul fluidizat	241
30.2. Procedee generale de extracție		a) Pentru schimbul de căldură prin peretele exterior al fluidizorului	241
30.2.1. Extracția simplă, cu un singur contact	212		
30.2.1.1. Reprezentarea în graficul ternar	213		

b) Pentru schimbul de căldură prin suprafețe interioare	241
c) Pentru schimbul de căldură fluid-particule	242
31.4. Transferul de masă în stratul fluidizat	243
31.5. Aplicațiile fluidizării	244
31.5.1. Avantajele și dezavantajele fluidizării	244
31.5.1.1. Caracterul pseudolichid al stratului fluidizat ...	244
31.5.1.2. Amestecarea intensă	244
31.5.1.3. Aria mare de contact	246
31.5.2. Aplicațiile industriale ale fluidizării	246
31.6. Aparat de fluidizare	247
31.6.1. Aparat simplu cu un singur strat fluidizat	247
31.6.2. Aparat cu șicane	248
31.6.3. Aparat cu straturi etajate	248
31.6.4. Aparat cu recircularea pulberii	249
31.6.4.1. Cracarea catalitică în strat fluidizat	249
31.6.5. Observații generale	250
31.7. Variante ale fluidizării	251
31.7.1. Vibrarea stratului fluidizat	251
31.7.2. Fluidizare cu strat strâpuns	253
Bibliografie	254
Capitolul 32. Analogia proceselor de transfer	256
32.1. Considerații generale asupra proceselor de transfer	256

32.1.1. Elementele comune ale proceselor de transfer	257
32.1.1.1. Entitatea transportată	257
32.1.1.2. Transportorii sau purtătorii de sarcină	257
32.1.1.3. Diferența (căderea) de potențial	257
32.1.1.4. Itinerariul	258
32.1.1.5. Mediul	258
32.1.2. Tipuri de transport	258
a) Transportul radiant	258
b) Transportul difuzional	258
c) Transportul convectiv	259
d) Transportul interfazic	260
32.1.3. Procese de transfer difuzional, convectiv și turbulent...	260
32.1.3.1. Transferul momentului	260
32.1.3.2. Transferul termic ...	261
32.1.3.3. Transferul de masă...	262
32.2. Criterii de similitudine	263
32.2.1. Sistematizarea unor criterii de similitudine	264
32.3. Analogia proceselor de transfer	266
32.3.1. Analogia mărimilor v, α, D	266
32.3.2. Asemănarea unor ecuații criteriale	266
32.3.3. Factori de transfer j	266
32.4. Intensificarea proceselor de transfer	268
Bibliografie	270

Difuziunea sau transferul de masă

Amestecurile înăuntrul cărora există diferențe de concentrație tind — prin acțiunea agitației moleculare — să-și omogenizeze compoziția.

Deplasarea moleculară a componentelor unui amestec se numește *difuziune*. Mărimea de acțiune (forța motoare) care trebuie să existe la orice fenomen de transfer este, în cazul difuziunii, diferența de concentrație.

25.1. Ecuatiile fundamentale ale difuziunii

25.1.1. Legea lui Fick

Legea lui Fick pentru difuziune este analoagă *legii lui Fourier* pentru transferul termic (v. cap. 18, vol. II) și se enunță astfel: *cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp prin unitatea de arie corespunde unui vector proporțional cu gradientul concentrației și avînd direcția și sensul difuziunii:*

$$N = -D \text{ grad } C = -D \frac{dC}{dx} \quad (25.1)$$

Factorul de proporționalitate D este coeficientul de difuziune, cu dimensiunile L^2T^{-1} ; semnul minus arată că difuziunea se face în sensul în care concentrația scade. Difuziunea încetează cînd diferența de concentrație dispăre. Pentru gaze, concentrațiile se înlocuiesc prin presiunile parțiale ale componentelor amestecului i , de exemplu pentru componentul A :

$$C_A = \frac{p_A}{RT} \quad (25.2)$$

Pe lîngă difuziunea moleculară, rezultată din mișcări moleculare și corespunzînd vectorului N din ecuația (25.1), mai contribuie la omogenizarea concentrației și *difuziunea de turbulență*, rezultată din deplasările unor porțiuni macroscopice de fluid în mișcare. Difuziunea de turbulență se exprimă prin ecuația (25.3) analoagă *legii lui Fick*:

$$N_t = -D_t \text{ grad } C = -D_t \frac{dC}{dx} \quad (25.3)$$

în care, factorul de proporționalitate D_t este difuzivitatea aparentă de turbulență, cu dimensiunile $L^2 T^{-1}$.

Difuziunea de turbulență este totdeauna însoțită de difuziune moleculară.

25.1.2. Ecuația diferențială a difuziunii

În interiorul unui fluid în mișcare, prin care difuzează o substanță, se consideră delimitat un paralelipiped elementar $abcdefgh$ (fig. 25.1), cu laturile dx , dy , dz paralele cu axele unui sistem de coordonate x , y , z .

Prin fața $abfe$, perpendiculară pe axa x , difuzează către interiorul paralelipipedului, în unitatea de timp, cantitatea de substanță:

$$n_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} A = -D \frac{\partial C}{\partial x} dy dz \quad (24.4)$$

Prin fața opusă a paralelipipedului difuzează către exterior cantitatea de substanță $(n_x + dn_x)$, care diferă de n_x ca urmare a variației concentrației în lungul distanței dx . În dreptul feței $cdhg$ a paralelipipedului, concentrația a devenit:

$$C + \frac{\partial C}{\partial x} dx$$

Rezultă că:

$$n_x + dn_x = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) dy dz \quad (24.5)$$

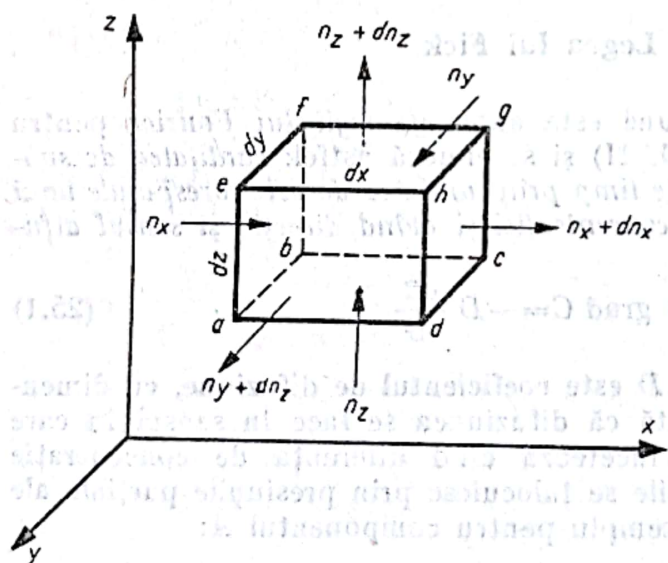


Fig. 25.1. Paralelipipedul elementar pentru deducerea ecuației diferențiale a difuziunii.

Din ecuațiile (25.4) și (25.5) și analoagele ei pentru celelalte laturi ale paralelipipedului se obțin ecuațiile:

$$\begin{aligned} dn_x &= -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx dy dz \\ dn_y &= -D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} dx dy dz \\ dn_z &= -D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dx dy dz \end{aligned} \quad (25.6)$$



Excesul de substanță ieșită din paralelipiped, față de cea intrată, este:

$$dn = dn_x + dn_y + dn_z = -D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) dV \quad (25.7)$$

unde $dV = dx dy dz$ este volumul paralelipipedului elementar.

În același timp, curentul de fluid în mișcare introduce în interiorul paralelipipedului prin fața $abfe$ o cantitate de substanță egală cu:

$$n'_x = w_x C dy dz \quad (25.8)$$

unde w_x este componenta vitezei fluidului în direcția x , iar C este concentrația substanței.

Prin fața opusă, curentul de fluid scoate din interiorul paralelipipedului cantitatea de substanță dată de ecuația:

$$n'_x + dn'_x = \left[w_x C + \frac{\partial(w_x C)}{\partial x} dx \right] dy dz \quad (25.9)$$

Din ecuațiile (25.8) și (25.9) rezultă cantitatea dn'_x de substanță scoasă din paralelipiped după direcția x și, analog, cantitățile dn'_y și dn'_z după direcțiile y și z :

$$\begin{aligned} dn'_x &= \frac{\partial(w_x C)}{\partial x} dx dy dz \\ dn'_y &= \frac{\partial(w_y C)}{\partial y} dx dy dz \\ dn'_z &= \frac{\partial(w_z C)}{\partial z} dx dy dz \end{aligned} \quad (25.10)$$

Însumînd, se obține cantitatea totală de substanță dn' scoasă de curentul de fluid din paralelipipedul elementar:

$$dn' = \left[\frac{\partial(w_x C)}{\partial x} + \frac{\partial(w_y C)}{\partial y} + \frac{\partial(w_z C)}{\partial z} \right] dV$$

sau

$$dn' = \left(w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) dV + C \left(\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} \right) dV \quad (25.11)$$

Introducînd condiția de continuitate (2.29, vol I):

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0$$

rezultă:

$$dn' = \left(w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) dV \quad (25.12)$$

Dacă operația se petrece în regim staționar, deci fără acumulare de substanță, atunci excesul adus în interiorul paralelipipedului prin difuziune (dn cu semn schimbat din ecuația 25.7) trebuie să fie egal cu cel scos din paralelipiped de către fluidul în mișcare (dn' din ecuația 25.12); rezultă:

$$w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (25.13)$$

care este ecuația diferențială a difuziunii într-un fluid în mișcare, în regim staționar.

Se constată asemănarea acestei ecuații cu ecuația (18.112, vol. II) pentru transferul termic înăuntrul unui lichid în mișcare, în regim staționar: temperatura t și difuzivitatea termică din ecuația de transfer termic sînt înlocuite cu concentrația C și, respectiv, cu coeficientul de difuziune D în ecuația de difuziune (transfer de masă).

25.1.2.1. Coeficientul de difuziune. Valoarea coeficientului de difuziune depinde atît de proprietățile substanței care difuzează cît și de proprietățile mediului în care ea difuzează.

a) *Pentru gaze.* Coeficienții de difuziune ai gazelor sînt mult mai mari decît cei ai lichidelor.

În tabelul 25.1 sînt date valorile coeficienților de difuziune pentru cîteva substanțe care difuzează în aer și în apă.

Tabelul 25.1

Valorile coeficientului de difuziune
(extras din J. Perry)

Substanța	În aer la 25°C și 10 ⁵ Pa D cm ² /s	În apă la 20°C și 10 ⁵ Pa D · 10 ⁴ cm ² /s
Hidrogen	0,410	0,513
Oxigen	0,206	0,180
Azot	—	0,164
Clor	—	0,122
Dioxid de carbon	0,164	0,150
Amoniac	0,236	0,176
Sulfură de carbon	0,107	—
Apă	0,256	—
Eter etilic	0,093	—
Metanol	0,159	0,128
Etanol	0,119	0,100
Acid acetic	0,133	0,088
Benzen	0,088	—
Toluen	0,084	—
Clorură de sodiu	—	0,135

Cînd nu există date experimentale, formula lui Maxwell — modificată de Gilliland — dă pentru gaze rezultate acceptabile:

$$D = 0,00430 \frac{T^{3/2}}{p(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (25.14)$$

unde:

D este coeficientul de difuziune, cm²/s;

T — temperatura absolută, K;

p — presiunea totală, atm;

V — volumul molecular, la punctul normal de fierbere, cm³/mol;

M — masa moleculară, g/mol.

Indicii 1 și 2 se referă la compoziția amestecului: componentul 1 difuzează în componentul 2.

Valorile volumelor moleculare se deduc fie împărțind masa moleculară cu densitatea la punctul normal de fierbere (pentru fiecare din cei doi componenți), fie aditiv din volumele atomice (pentru acest din urmă scop servește tabelul 25.2).

Tabelul 25.2

Volumul atomice (extras din J. Perry)

Substanța	Volumul atomic, cm ³ /atom-g
Aer	29,9
Carbon	14,8
Clor final, ca în R—Cl	21,6
Clor mediu, ca în R—CHCl—R'	24,6
Hidrogen	3,7
Hidrogen în molecula de hidrogen	7,15
Iod	37,0
Azot	15,6
Azot în amine primare	10,5
Azot în amine secundare	12,0
Oxigen cu dublă legătură	7,4
— în aldehide și cetone	7,4
— în esteri metilici	9,1
— în eteri metilici	9,9
— în esteri și eteri superiori	11,0
— în acizi	12,0
— legat de S.P.N.	8,3
Sulf	25,6
Apă	18,8
Pentru inelul între trei atomi, se scade	6,0
Pentru inelul între patru atomi, se scade	8,5
Pentru inelul între cinci atomi, se scade	11,5
Pentru inelul între șase atomi, se scade	15
Pentru inelul naftenic, se scade	30
Pentru inelul antracenic, se scade	47,5

b) Pentru lichide, coeficienții de difuziune pot fi calculați cu aproximație din formula empirică:

$$D = 7,7 \cdot 10^{-10} \frac{T}{\ln(V^{1/2} - V_0^{1/2})} \quad (25.15)$$

în care:

D este coeficientul de difuziune, cm²/s;

T — temperatura absolută, K;

η — viscozitatea, P;

V — volumul molecular la punctul de fierbere, calculat cu ecuația (25.14);.

$V_0 = 8,0$ cînd solventul este apa;
 $14,9$ cînd solventul este metanolul;
 $22,8$ cînd solventul este benzenul.

25.1.3. Difuziunea într-o singură fază

25.1.3.1. **Difuziunea într-un amestec binar de gaze.** Dacă într-o regiune a unui volum de gaz există o diferență de concentrație, componentele gazului vor difuza tinzînd să uniformizeze compoziția amestecului.

Considerînd că gazul este format din două componente A și B și aplicînd legea lui *Fick*, difuziunea în direcția x este dată de ecuațiile:

$$\text{— pentru componentul } A: N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (25.16)$$

$$\text{— pentru componentul } B: N_B = -D_{BA} \frac{dC_B}{dx} \quad (25.17)$$

D_{AB} este coeficientul de difuziune a gazului A în B , iar D_{BA} coeficientul de difuziune a gazului B în A ; așa cum rezultă și din ecuația (25.14) acești coeficienți sînt egali.

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (25.18)$$

În ipoteza că A și B sînt gaze ideale:

$$p_A V = n_A RT \quad (25.19)$$

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = C_A RT \quad (25.20)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT = C_B RT \quad (25.21)$$

$$p_A + p_B = p \quad (25.22)$$

$$dp_A = -dp_B \quad (25.23)$$

unde:

p_A este presiunea parțială a componentului A ;

p_B — presiunea parțială a componentului B ;

n_A — numărul de moli de component A ;

n_B — numărul de moli de component B ;

V — volumul total al amestecului gazos;

R — constanta universală a gazelor;

T — temperatura absolută;

C_A — concentrația molară a componentului A ;

C_B — concentrația molară a componentului B ;

p — presiunea totală.

Din ecuațiile (25.16)–(25.23) se obține:

$$N_A = - \frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx} \quad (25.24)$$

$$N_B = \frac{D}{RT} \frac{dp_B}{dx} \quad (25.25)$$

$$N_A = -N_B \quad (25.26)$$

Rezultă deci că, într-un amestec binar, difuziunea componentelor este echimoleculară și în contracurent.

Din integrarea ecuațiilor (25.24) și (25.25) se obține:

$$N_A = \frac{D}{RT} \frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{x_2 - x_1} \quad (25.27)$$

$$N_B = \frac{D}{RT} \frac{p_{B,2} - p_{B,1}}{x_2 - x_1} = - \frac{D}{RT} \frac{p_{B,2} - p_{B,1}}{x_2 - x_1} \quad (25.28)$$

în care, indicii 1 și 2 se referă la două puncte ale amestecului.

25.1.3.2. Procedee bazate pe difuziunea într-o singură fază. Difuziunea are numeroase aplicații în forma unor procedee foarte variate. În continuarea acestui capitol vor fi arătate câteva procedee bazate pe difuziunea într-o singură fază.

a) *Difuziunea de masă sau atmoliza* este procedeul prin care componentii unui amestec gazos sînt separați, pe baza diferenței dintre vitezele (coeficienții) de difuziune. Dacă un amestec binar gazos format din componentii 1 și 2 este adus în contact cu al treilea gaz, componentii 1 și 2 vor difuza cu viteze diferite în gazul 3, cu rezultatul că raportul dintre concentrațiile componentilor 1 și 2 în componentul 3 va fi diferit în comparație cu raportul lor în amestecul inițial.

Cel de-al treilea gaz sau mediul de difuziune se alege astfel încît el să fie ușor de îndepărtat din amestecul final; dacă componentii 1 și 2 sînt gaze necondensabile, se ia ca mediu de difuziune vapori și invers.

Aplicarea difuziunii de masă este arătată schematic în fig. 25.2.

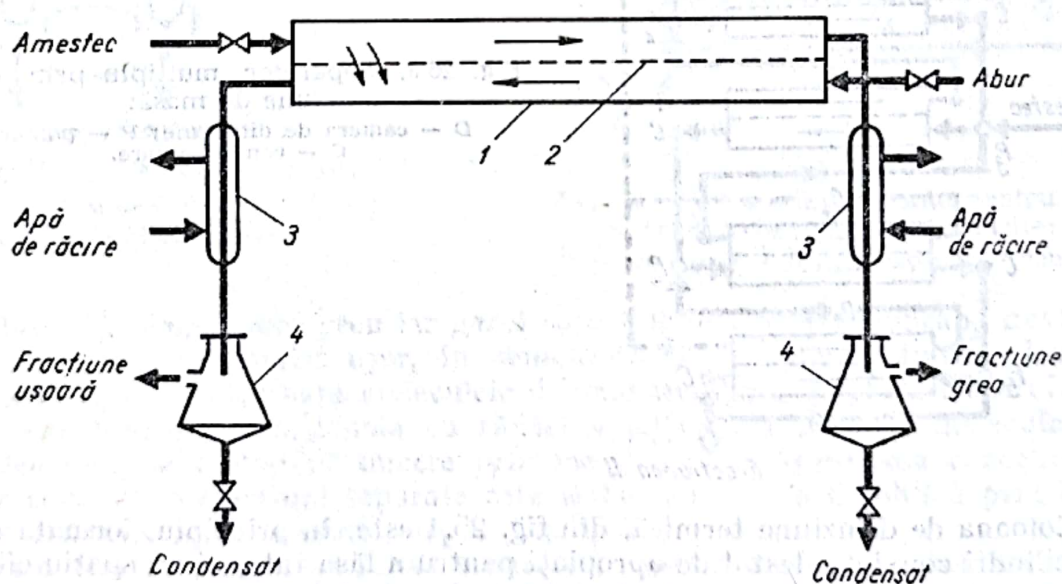


Fig. 25.2. Principiul separării prin difuziune de masă;

1 — cameră de difuziune; 2 — perete poros; 3 — condensatoare; 4 — separatoare de condensat.

Camera de difuziune este despărțită printr-un perete poros în două spații: prin unul din aceste spații trece amestecul de separat iar prin celălalt — și curgînd în contracurent — abur. Componentul 1 cu coeficient de difuziune mai mare va trece mai repede decît componentul 2 prin peretele poros. La

ieșire, amestecul va fi mai sărac în componentul 1 decât la intrare, iar aburul va conține componentul 1 și 2 într-un raport de concentrații favorabil componentului 2, în comparație cu amestecul inițial; o parte din abur difuzează prin peretele poros. După condensarea aburului se obțin două fracțiuni în care concentrația componentelor este diferită de concentrația lor inițială.

O singură trecere prin camera de difuziune are un efect de separare care — de cele mai multe ori — este insuficient. Efectul de separare se amplifică într-un separator cu mai multe camere de difuziune, după schema din fig. 25.3.

Prin difuziune de masă au fost separați componentii din amestecurile de heliu și neon, de hidrogen și azot, de izotopi ai carbonului, ai neonului ș.a.

b) *Difuziunea termică sau termodifuziune.* Când printr-un amestec gazos trece un flux ireversibil de căldură, se produce o separare parțială a componentelor. În zona mai rece a camerei de difuziune se concentrează componentul cu masă moleculară mai mare sau cu molecula mai mare, iar în zona mai caldă componentul mai ușor. Aparatul folosește și efectul, favorabil separării, al curenților de convecție.

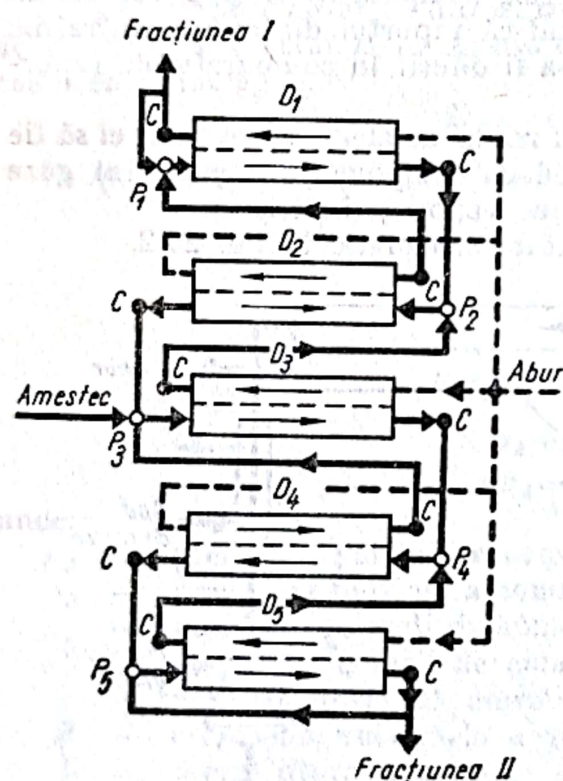


Fig. 25.3. Separator multiplu prin difuziune de masă:

D — camera de difuziune; P — pompe;
 C — condensatoare.

Coloana de difuziune termică, din fig. 25.4 este, în principiu, formată din doi cilindri coaxiali, destul de apropiați pentru a lăsa între ei un spațiu cilindric îngust. Prin încălzirea cilindrului interior și răcirea cu apă a cilindrului exterior se creează fluxul de căldură în direcție radială; curbele cu săgeți din figură reprezintă curenții de convecție. În partea superioară a coloanei se culege fracțiunea îmbogățită cu componentul ușor iar în partea inferioară a coloanei o fracțiune bogată în component greu. Căderea de temperatură între peretele cald și cel rece al spațiului de separare este de câteva sute de kelvini. În alte aparate, cilindrul central este înlocuit cu un fir încălzit electric.

Prin termodifuziune au fost realizate separări dificile: separarea izotopilor următoarelor elemente: clor, neon, uraniu, zinc, xenon, carbon, hidrogen, oxigen, kripton, argon, heliu, bor.

c) *Difuziune prin membrane găurite.* Dacă un amestec gazos trece în lungul unei membrane cu găuri mai mari decât drumul liber mijlociu al moleculelor amestecului, moleculele componentului ușor vor trece în număr mai mare prin găurile membranei; gazul care nu a trecut prin membrană devine

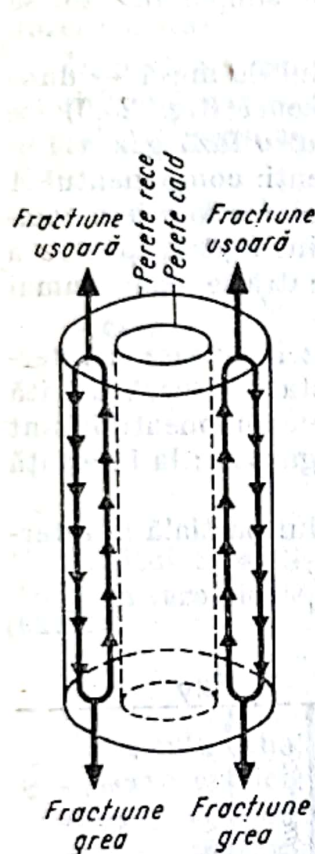


Fig. 25.4. Coloană de difuziune termică.

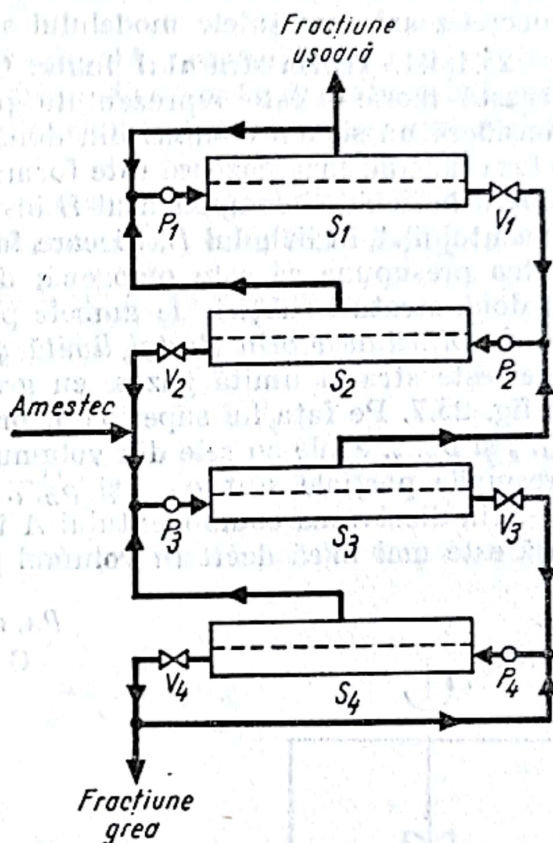


Fig. 25.5. Instalație în trepte pentru separarea prin membrane găurite:

P — pompe; S — separatoare; V — ventile.

mai bogat în component greu iar gazul care a trecut prin membrană devine mai bogat în component ușor, în comparație cu amestecul inițial. După *Maxwell*, frecvența cu care moleculele diferite trec prin deschideri destul de mici este invers proporțională cu rădăcina pătrată a maselor moleculare.

Deoarece, la o singură trecere prin membrană, diferențierea concentrațiilor celor două fracțiuni separate este slabă, efectul se amplifică prin coloane alcătuite din mai multe trepte (fig. 25.5).

Prin acest procedeu s-a reușit separarea, practic totală, a izotopilor neonului și separarea deuteriului, în aparate cu 24—50 trepte.

Aplicarea cea mai cunoscută este concentrarea uraniului ^{235}U din amestecul natural în care izotopul ^{235}U se găsește în proporție de numai 0,7%; separarea se face (după trecerea uraniului în formă gazoasă, ca hexafluorură de uraniu) într-o instalație cu câteva mii de trepte, având aria suprafețelor membranei de peste 10 000 m² și o putere de peste 200 000 kW pentru acționarea pompelor.

25.1.4. Difuziunea între două faze

Multe operații unitare (v. tabelul 26.3) sînt variante ale transferului de masă între două faze (cu traversarea interfeței). Dintre teoriile existente pentru modelul fizic și modelul matematic al difuziunii între două faze va fi expusă teoria stratului dublu care, deși depășită din cauza unor lacune teoretice, este totuși încă mult folosită din cauza formelor simple în care se concretizează rezultatele modelului stratului dublu.

25.1.4.1. Teoria stratului dublu. Operația transportului de masă — după această teorie — este reprezentată prin următoarea schemă (fig. 25.6): se consideră un sistem compus din două faze — de exemplu: o fază gazoasă și o fază lichidă; faza gazoasă este formată din doi componenți: componentul A solubil în lichid și componentul B insolubil; faza lichidă este o soluție a componentului A în lichidul L. Fiecare fază este destul de bine agitată pentru a putea presupune că este omogenă; diferențieri de concentrație apar numai în două straturi subțiri, de ambele părți ale interfeței.

a) *Difuziunea prin stratul limită gazos.* De partea fazei gazoase a interfeței este stratul limită gazos, cu grosimea x_g , reprezentat la scară mărită în fig. 25.7. Pe fața lui superioară, presiunile parțiale ale componentelor sînt $p_{A,g}$ și $p_{B,g}$, egale cu cele din volumul principal al fazei gazoase; la interfață presiunile parțiale sînt $p_{A,i}$ și $p_{B,i}$.

Prin dizolvarea componentului A în lichid, presiunea lui parțială la interfață este mai mică decît în volumul principal al gazului:

$$p_{A,i} < p_{A,g} \quad (25.29)$$

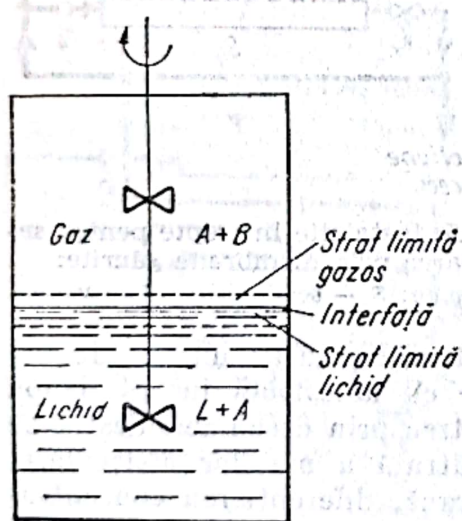


Fig. 25.6. Schemă pentru teoria stratului dublu.

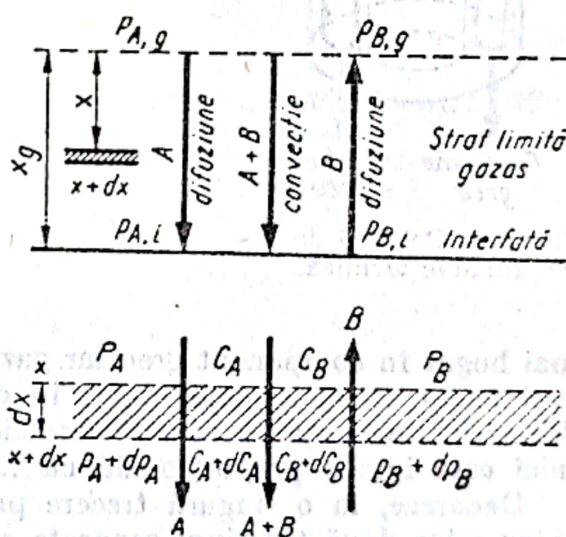


Fig. 25.7. Stratul limită gazos.

Presiunea totală fiind constantă în toată faza gazoasă

$$P = p_{A,g} + p_{B,g} = p_{A,i} + p_{B,i}$$

rezultă, din ultimele ecuații, că presiunea parțială a componentului B este mai mare la interfață decît în restul gazului:

$$p_{B,i} > p_{B,g} \quad (25.30)$$

Diferența de concentrație a componentului B , dată de ecuația (25.30), implică difuziunea lui B către concentrația mai mică, adică în sens contrar cu difuziunea componentului A . Pentru ca difuziunea permanentă a lui B să fie posibilă este necesar să se aducă continuu componentul B la interfață; alimentarea interfeței cu component B nu se poate face decât printr-un curent (de convecție) care să aducă la interfață debitul necesar de component B . Componentul B este adus sub formă de amestec $(A+B)$, de compoziția fazei gazoase.

În partea superioară a fig. 25.7 este schițată o secțiune verticală a stratului limită gazos, iar în partea inferioară a figurii este figurată o felie orizontală, de grosime dx , a acestui strat, cu cele trei fluxuri de gaz care o străbat:

- component A , transport difuzional în sens $\downarrow$, cu debitul $-DdC_A/dx$
- component B , transport difuzional în sens $\uparrow$, cu debitul DdC_B/dx
- amestec $\begin{cases} A, \text{ transport convectiv în sens } \downarrow, \text{ cu debitul } wC_A \\ B, \text{ transport convectiv în sens } \downarrow, \text{ cu debitul } wC_B. \end{cases}$

Debitul total de component A este:

$$N_A = wC_A - D \frac{dC_A}{dx_g} \quad (25.31)$$

Debitul total de component B este nul, pentru că acest component nu trece în faza lichidă, fiind insolubil:

$$N_B = wC_B - D \frac{dC_B}{dx_g} = 0 \quad (25.32)$$

În aceste ecuații:

D este coeficientul de difuziune;

C — concentrația componentelor;

w — viteza curentului de convecție;

x_g — grosimea stratului limită gazos;

N — debitul componentelor pe unitatea de arie.

Indicii A și B se referă la componentii A (solubil) și B (insolubil).

Dacă în locul concentrațiilor se introduc presiunile parțiale (ecuațiile 25.20 și 25.21) și se ține seama de ecuațiile (25.22) și (25.23), valabile și aici, rezultă:

$$N_A = w \frac{p_A}{RT} - \frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx_g} \quad (25.33)$$

$$N_B = w \frac{p_B}{RT} + \frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx_g} = 0 \quad (25.34)$$

$$N_A = w \frac{p}{RT} \quad (25.35)$$

Eliminînd viteza necunoscută w din ecuațiile (25.33) și (25.35), rezultă:

$$N_A \left(1 - \frac{p_A}{p} \right) = - \frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dx_g} \quad (25.36)$$

Prin integrarea acestei ecuații între limitele corespunzătoare grosimii x_g a stratului limită gazos:

$$N_A \int_0^{x_g} dx_g = -D \frac{p}{RT} \int_{p_{A,g}}^{p_{A,i}} \frac{dp_A}{p - p_A} \quad (25.37)$$

se obține:

$$N_A = \frac{D}{x_g} \frac{p}{RT} \ln \frac{p - p_{A,i}}{p - p_{A,g}} \quad (25.38)$$

Înlocuind $(p - p_A)$ cu p_B și introducând media logaritmică:

$$p_{B,m} = \frac{p_{B,i} - p_{B,g}}{\ln \frac{p_{B,i}}{p_{B,g}}} \quad (25.39)$$

rezultă final:

$$N_A = \frac{D}{x_g} \frac{1}{RT} \frac{p}{p_{B,m}} (p_{A,g} - p_{A,i}) \quad (25.40)$$

La temperatură și presiune constante,

$$\frac{D}{x_g} \frac{1}{RT} \frac{p}{p_{B,m}} = k_g = \text{constant} \quad (25.41)$$

și ecuația (25.40) devine:

$$N_A = k_g (p_{A,g} - p_{A,i}) \quad (25.42)$$

sau

$$n_A = k_g S (p_{A,g} - p_{A,i}) \quad (25.43)$$

în care:

- n_A este debitul componentului A, care trece prin aria S;
- k_g — coeficientul de transport prin difuziune în stratul limită gazos;
- S — aria stratului gazos.

Dimensiunile coeficientului de transport k_g sînt:

$$|k_g| = \left| \frac{N_A}{p} \right| = \left| \frac{n_A}{pS} \right| \quad (25.44)$$

de exemplu:

- cînd N_A este dat în $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ și p în Pa, $|k_g| = \text{mol}/(\text{N} \cdot \text{h})$;
- cînd N_A este dat în $\text{kgf}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ și p în kgf/m^2 , $|k_g| = \text{h}^{-1}$;
- cînd N_A este dat în $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ și p în $\text{Pa} = \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$, $|k_g| = \text{s}/\text{m}$.

Ecuația (25.43) este analoagă cu ecuația (18.115, vol. II) pentru transferul termic:

$$Q = \alpha S (t_1 - t_2)$$

b) *Difuziunea prin stratul limită lichid.* Printr-un raționament analog se găsește pentru transportul componentului A prin stratul limită lichid, de la interfață — unde concentrația este $C_{A,i}$ — spre lichid — în care concentrația este $C_{A,l}$:

$$N_A = k_l (C_{A,i} - C_{A,l}) \quad (25.45)$$

sau

$$n_A = k_l S (C_{A, i} - C_{A, i}) \quad (25.46)$$

în care k_l este coeficientul de transport prin difuziune în stratul limită lichid, cu dimensiunile:

$$|k_l| = \left| \frac{N_A}{C} \right| = \left| \frac{n_A}{CS} \right| \quad (25.47)$$

de exemplu, cînd N_A este dat în $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ și C în mol/m^3 , $|k_l| = \text{m}/\text{h}$.

25.1.4.2. Coeficienți totali de transfer. Ecuațiile (25.42)–(25.47) presupun cunoașterea presiunii parțiale $p_{A, i}$ și a concentrației $C_{A, i}$ ale componentului A, corespunzătoare echilibrului care se stabilește la interfață. Aceste mărimi sînt — de obicei — necunoscute. Se cunosc însă compoziția fazei gazoase ($p_{A, g}$) și compoziția fazei lichide ($C_{A, i}$).

Dacă se cunoaște legea echilibrului dintre faze, printr-o relație de forma:

$$p_A = H' C_A \quad (25.48)$$

așa cum este legea lui Henry pentru absorbția gazelor în lichide, se poate ajunge la ecuații de transfer de masă care nu includ mărimile $p_{A, i}$ și $C_{A, i}$.

Se scrie ecuația (25.43) în forma:

$$p_{A, g} - p_{A, i} = n_A / k_g S \quad (25.49)$$

și ecuația (25.46), după ce s-au înlocuit concentrațiile prin presiuni, cu ajutorul ecuației (25.48), în forma:

$$p_{A, i} - p_{A, i} = n_A H' / k_l S \quad (25.50)$$

unde:

$p_{A, i}$ este presiunea parțială a componentului A, care corespunde, după legea lui Henry, la concentrația $C_{A, i}$ a lichidului;

H' — constanta lui Henry.

Prin însumarea ecuațiilor (25.49) și (25.50) rezultă:

$$p_{A, g} - p_{A, i} = \frac{n_A}{S} \left(\frac{1}{k_g} + \frac{H'}{k_l} \right) \quad (25.51)$$

sau

$$n_A = K_g S (p_{A, g} - p_{A, i}) \quad (25.52)$$

în care

$$K_g = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{H'}{k_l}} \quad (25.53)$$

este coeficientul total de transfer (de masă) raportat la faza gazoasă (adică raportat la diferența de presiuni parțiale ale gazului solubil).

În mod analog, se deduce din ecuațiile (25.42) și (25.48):

$$C_{A, g} - C_{A, i} = n_A / k_g H' S \quad (25.54)$$

și din ecuația (25.46):

$$C_{A, l} - C_{A, i} = n_A / k_l S \quad (25.55)$$

$C_{A, g}$ este concentrația componentului A , care corespunde, după legea lui Henry, la presiunea parțială $p_{A, g}$ a componentului A în faza gazoasă.

Din adunarea ecuațiilor (25.54) și (25.55) rezultă:

$$C_{A, g} - C_{A, l} = \frac{n_A}{S} \left(\frac{1}{H'k_g} + \frac{1}{k_l} \right) \quad (25.56)$$

sau

$$n_A = K_l S (C_{A, g} - C_{A, l}) \quad (25.57)$$

unde

$$K_l = \frac{1}{\frac{1}{H'k_g} + \frac{1}{k_l}} \quad (25.58)$$

este coeficientul total de transfer de masă raportat la faza lichidă (adică raportat la diferența de concentrație a gazului solubil).

25.1.4.3. Alte teorii ale transferului interfazie de masă. Teoria celor două filme a fost propusă de Whitman în 1923. Deși încă mult folosită, ea conține unele aspecte ulterior controversate: 1) este greu de acceptat că filmul în care se face efectiv schimbul de masă este staționar; chiar la viteze nu prea mari ale fazei lichide se constată turbulențe în vecinătatea interfeței și 2) rezultatele experimentale dovedesc o dependență între k_l și D mai apropiată de proporționalitate cu $\sqrt{D}$ decât cu D așa cum rezultă din teoria lui Whitman; pe lângă aceasta, determinarea lui k_l implică dificultățile cunoașterii grosimii filmului și a concentrației de echilibru la interfață.

Față de aceste obiecțiuni au fost dezvoltate alte teorii care corespund mai bine condițiilor fenomenologice și rezultatelor experimentale.

În anul 1935, Higbie propune o nouă teorie care înlocuiește filmul stagnant cu mici porțiuni de lichid ce pătrund pînă la interfață, rămîn aici o anumită durată de timp, cînd ele absorb gazul, și reintră apoi, amestecîndu-se, în restul lichidului. Integrarea ecuației de difuziune, în această ipoteză, duce la rezultatul:

$$k_l = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (25.59)$$

t fiind durata de staționare a porțiunilor de lichid la interfață.

În anul 1951, Danckwerts modifică modelul lui Higbie introducînd ipoteza, mai verosimilă, că durata de staționare la interfață nu este egală pentru toate porțiunile de lichid, ci întîmplătoare. Rezultatul este:

$$k = \sqrt{Ds} \quad (25.60)$$

în care s este viteza fracțională de reînnoire a suprafeței.

Ambele teorii au avantajul dependenței corecte între k_l și $\sqrt{D}$. Apare însă dificultatea cunoașterii lui t , respectiv a lui s , și se menține dificultatea cunoașterii concentrației $C_{A, l}$ la interfață, din ecuația:

$$N_A = k(C_{A, l} - C_{A, i}) \quad (25.61)$$

25.1.4.4. **Similitudinea și analiza dimensională aplicate la difuziune.** Din cauză că valorile coeficienților de transport k_g și k_l depind de prea multe variabile, în dependențe complexe, se folosesc pentru determinarea lor metodele similitudinii și analizei dimensionale, completate cu determinări experimentale. Se urmărește, în general, calea de la determinarea coeficienților de transfer termic (v. vol. II).

a) *Similitudinea.* Similitudinea transportului de masă prin difuziune implică, în regim staționar:

α) *Similitudinea geometrică*, caracterizată prin invarianții (simplexe):

$$\frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \dots, \frac{l_n}{l_0} \quad (25.62)$$

unde $l_0, l_1, l_2, \dots, l_n$ sînt dimensiunile importante ale sistemului.

β) *Similitudinea de curgere*, caracterizată prin criteriile de similitudine: Fr (Froude), Eu (Euler), Re (Reynolds).

γ) *Similitudinea de difuziune* pentru care sînt disponibile ecuațiile:

— ecuația diferențială a difuziunii (25.13) care, pentru considerațiile de similitudine, se scrie:

$$w \frac{dC}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (25.63)$$

sau^{1), 2)}

$$w \frac{C}{l} = D \frac{C}{l^2} \quad (25.64)$$

unde l este o lungime caracteristică pentru transportul de masă;

— ecuația de definiție a constantei de difuziune:

$$N = -D \frac{dC}{dx} \quad (25.65)$$

— ecuația de definiție a coeficientului de transfer de masă:

$$N = k_l \Delta C \quad (25.66)$$

analoage ecuațiilor (18.143–18.145, vol. II) de la transferul termic.

Urmărind metoda generală (v. vol. I) se obțin următoarele criterii de similitudine pentru difuziune:

— prin împărțirea termenilor ecuației (25.64):

$$\frac{wCl}{DC/l^2} = \frac{wl}{D} \quad (25.67)$$

criteriul wl/D corespunde criteriului *Péclet* (wl/a) de la transferul termic;

— egalarea ecuațiilor (25.65) și (25.66) și împărțirea termenilor, rezultă:

$$\frac{k_l C}{DC/l} = \frac{k_l l}{D} \quad (25.68)$$

¹ Derivatele de ordinul doi d^2y/dx^2 au dimensiunile raportului y/x^2 .

² În D se înglobează și difuzivitatea aparentă de turbulență.

criteriul (k_l/D) , numit *criteriul Sherwood* pentru filmul lichid (Sh) sau *criteriul Nusselt pentru difuziune* $(Nu)_{dif}$, corespunde criteriului *Nusselt* (α_l/λ) de la transferul termic.

Transferul de masă este descris de o ecuație generală, în care variabilele sînt invarianții de similitudine de mai sus:

$$f\left(\text{Fr}, \text{Eu}, \text{Re}, \frac{wl}{D}, \frac{k_l l}{D}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \dots, \frac{l_n}{l_0}\right) = 0 \quad (25.69)$$

Așa cum s-a arătat în vol. II, 18.156, satisfacerea criteriului *Reynolds* și a similitudinii geometrice implică și satisfacerea criteriului lui *Euler*.

Se introduce criteriul *Schmidt* (Sc) egal cu raportul dintre criteriile wl/D și Re:

$$\frac{wl/D}{\text{Re}} = \frac{wl/D}{wl\rho/\eta} = \frac{\eta}{\rho D} = \text{Sc} \quad (25.70)$$

asa cum a fost introdus (v. vol. II, 18.172) criteriul *Prandtl* ca raport între criteriile Pe și Re.

Se omite criteriul *Froude* ca neimportant în cazurile obișnuite.

Cu aceste modificări, ecuația (25.69) pentru sisteme cu asemănare geometrică devine:

$$\text{Sh} = f(\text{Re}, \text{Sc}) \quad (25.71)$$

b) *Analiza dimensională*. Forma ecuațiilor pentru difuziunea într-un lichid în mișcare se poate găsi și cu ajutorul teoremei π (v. vol. I, 1.4.3.1.).

În ipoteza unor sisteme geometrice asemenea intervin următoarele variabile:

Variabile	Simbol	Formula dimensională
1. Lungimea caracteristică	l	L
2. Viteza lichidului	w	LT^{-1}
3. Densitatea lichidului	ρ	ML^{-3}
4. Viscositatea lichidului	η	$ML^{-1}T^{-1}$
5. Coeficientul de difuziune	D	L^2T^{-1}
6. Coeficientul de transfer	k_l	LT^{-1}

Se caută deci forma funcției:

$$f(l, w, \rho, \eta, D, k_l) = 0 \quad (25.72)$$

care descrie fenomenul de difuziune într-un lichid care curge printr-o conductă. În conformitate cu teorema π , funcția căutată este:

$$f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{m-n}) = \text{const.} \quad (25.73)$$

în care $\pi_1, \pi_2, \dots$ sînt grupuri adimensionale cuprinzînd variabilele care intervin.

Numărul variabilelor este m , iar numărul mărimilor fundamentale în acest fenomen mecanic este $n=3$ (v. vol. I, 1.4.3.1). Ecuația căutată va fi:

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = \text{const.} \quad (25.74)$$

Aceste grupuri adimensionale se determină după metoda generală; se vor forma grupurile din primele trei variabile la care se va adăuga cîte una din variabilele rămase.

Grupul π_1 cuprinde variabilele l, w, ρ, η .
Se scrie provizoriu

$$\pi_1 = l^a w^b \rho^c \eta^d \quad (25.75)$$

Formula dimensională este:

$$|\pi_1| = L^a (LT^{-1})^b (ML^{-3})^c (ML^{-1}T^{-1})^d = M^{c+d} L^{a+b-3c-d} T^{-b-d}$$

Pentru ca grupul π_1 să fie adimensional este necesar ca dimensiunile, adică exponenții, fiecărei mărimi fundamentale să fie nuli:

$$\begin{cases} c+d=0 \\ a+b-3c-d=0 \\ -b-d=0 \end{cases}$$

Se obține, rezolvând în funcție de d :

$$a = -d \quad b = -d \quad c = -d$$

Introducând aceste rezultate în ecuația (25.75), se obține:

$$\pi_1 = l^{-d} w^{-d} \rho^{-d} \eta^d = \left(\frac{l w \rho}{\eta} \right)^{-d} \quad (25.76)$$

sau

$$\pi_1 = \text{Re}^{-d} \quad (25.77)$$

Grupul π_2 cuprinde variabilele l, w, ρ, D . Lucrând în mod analog ca la grupul π_1 , se obține succesiv:

$$\pi_2 = l^{a'} w^{b'} \rho^{c'} D^{d'} \quad (25.78)$$

$$|\pi_2| = L^{a'} (LT^{-1})^{b'} (ML^{-3})^{c'} (L^2 T^{-1})^{d'} = M^{c'} L^{a'+b'-3c'+2d'} T^{-b'-d'} \quad (25.79)$$

$$\begin{cases} c'=0 \\ a'+b'-3c'+2d'=0 \\ -b'-d'=0 \end{cases}$$

$$a' = -d' \quad b' = d' \quad c' = 0$$

$$\pi_2 = l^{-d'} w^{-d'} \rho^0 D^{d'} = \left(\frac{D}{lw} \right)^{d'} \quad (25.80)$$

Grupul π_3 cuprinde variabilele l, w, ρ, k_l .

$$\pi_3 = l^{a''} w^{b''} \rho^{c''} k_l^{d''} \quad (25.81)$$

$$|\pi_3| = L^{a''} (LT^{-1})^{b''} (ML^{-3})^{c''} (LT^{-1})^{d''} = M^{c''} L^{a''+b''-c''+d''} T^{-b''-d''} \quad (25.82)$$

$$\begin{cases} c''=0 \\ a''+b''-c''+d''=0 \\ -b''-d''=0 \end{cases}$$

$$a'' = 0 \quad b'' = -d'' \quad c'' = 0$$

$$\pi_3 = l^0 w^{-d''} \rho^0 k_l^{d''} = \left(\frac{k_l}{w} \right)^{d''} \quad (25.83)$$

Funcția inițială (25.74) devine:

$$f\left[\text{Re}^{-d}, \left(\frac{D}{lw}\right)^{d'}, \left(\frac{k_l}{D}\right)^{d''}\right] = c \quad (25.84)$$

Exponenții d, d', d'' sînt arbitrari, iar

$$\frac{lw}{D} : \text{Re} = \frac{lw}{D} : \frac{lw\rho}{\eta} = \frac{\eta}{D\rho} = \text{Sc} \quad (25.85)$$

$$\frac{k_l}{w} \frac{lw}{D} = \frac{k_l l}{D} = \text{Sh} \quad (25.86)$$

Grupul adimensional $(\eta/D\rho)$ este numărul lui *Schmidt* (Sc).

Grupul adimensional $(k_l l/D)$ este numărul lui *Sherwood* (Sh), analog numărului lui *Nusselt* (α_l/λ) de la transmiterea căldurii.

Cu aceste schimbări și alegînd forma recomandată de *Nusselt* pentru funcția f din ecuația (25.84) se obține:

$$\text{Sh} = c \text{Re}^m \text{Sc}^n \quad (25.87)$$

Grupurile adimensionale Sc și Sh se obțin direct dacă se grupează în π_2 variabilele ρ, η, D și în π_3 variabilele l, D, k_l . De obicei, ecuația (25.87) servește pentru determinarea lui k_l (sau, în mod analog, k_g).

Analiza dimensională nu poate da valoarea constantei c și nici a exponenților m și n din ecuația (25.87). Aceste valori se găsesc prin încercări experimentale; teoretic, trei încercări experimentale sînt suficiente. Numărul încercărilor necesare ar fi mult mai mare dacă nu s-ar cunoaște forma ecuației, rezultat al analizei dimensionale.

Ecuația (25.87) se aplică în condițiile convecției forțate. Pentru convecția liberă se folosește ecuația criterială:

$$\text{Sh} = c \text{Ar}^m \text{Sc}^n \quad (25.88)$$

în care, cu notațiile obișnuite,

$$\text{Ar} = g l^3 \left(\frac{\rho}{\eta}\right)^2 \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (25.89)$$

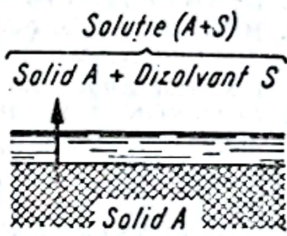
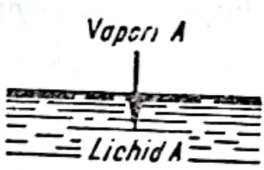
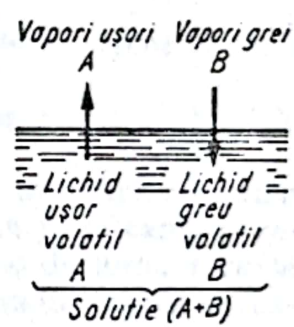
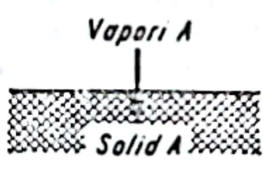
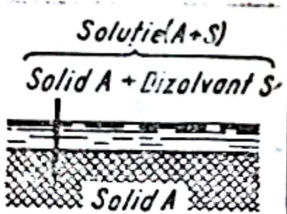
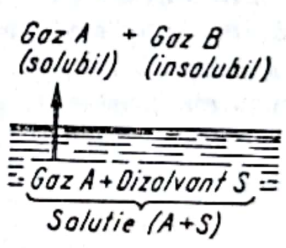
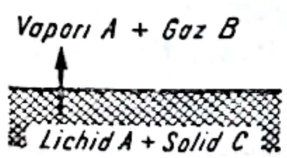
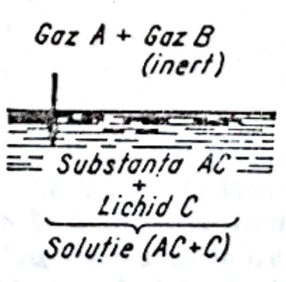
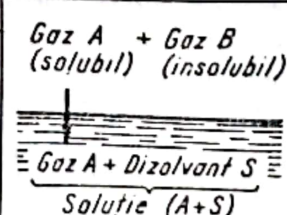
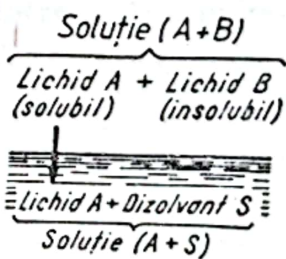
este numărul lui *Arhimede*, analog numărului lui *Grashof* pentru transferul termic în convecție liberă.

25.2. Operații bazate pe difuziunea între două faze

Difuziunea interfazică este procesul fundamental pentru multe operații tip folosite în laborator și aplicate în procesele tehnologice. Majoritatea acestor operații sînt tratate, în continuare, în capitole separate. În tabelul 25.3, sînt indicate schemele lor de principiu, clasificate după numărul componentelor sistemului.

Operații tip de difuziune interfazică

Tabelul 25.3

Operația	Nr. com- ponentilor	Fazele	Schema operației	Operația	Nr. com- ponentilor	Fazele	Schema operației
Vapori- zare	1	Vapori Lichid		Dizol- vare	2	Solid Lichid	
Conden- sare	1	Vapori Lichid		Rectifi- care	2	Vapori Lichid	
Sublimare	1	Vapori Solid					
Desubli- mare	1	Vapori Solid					
Cristali- zare	2	Lichid Solid		Desorb- ție	3	Gaz Lichid	
Uscare	3	Gaz Solid umed		Chemo- sorbție	3	Gaz Lichid	
Absorb- ție	3	Gaz Lichid					

BIBLIOGRAFIE

1. BECKER, E. W., Gasdiffusion. În: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1. Band, 3. Aufl., Urban und Schwarzenberg, München, 1951.
2. BIRD, R. B., STEWARD, W. E., LIGHTFOOT, E. N., *Transport Phenomena*, 4-th printing. J. Wiley, New York, 1964.
3. BOSWORTHS, R. C. L., *Transport Processes in Applied Chemistry*. Pitmann, London, 1956.
4. BROWN, G. G. a.o., *Unit Operations*, J. Wiley, New York, 1950.
5. COLBURN, A. P., PIGFORD, R. L., General Theory of Diffusional Operations. În: *J. Perry, Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill, New York, 1950.
6. COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., *Chemical Engineering*, vol. I. 2-nd Edition, Pergamon Press, London, 1966.
7. KASATKIN, A. G., *Procese și aparate principale în tehnologia chimică* (trad. din l. rusă), ed. II, Editura Tehnică, București, 1963.
8. RUCKENSTEIN, E., *Procese bazate pe difuziune*. În: *Manualul inginerului chimist*, vol. IV, Editura Tehnică, București, 1954.

Absorbția

Absorbția este operația prin care unul sau mai mulți componenți ai unui amestec gazos se separă prin dizolvare într-un lichid.

Operația inversă, prin care un gaz dizolvat într-un lichid trece în fază gazoasă, se numește *desorbție*.

Cînd dizolvarea componentului absorbit este însoțită de o reacție chimică, operația se numește *chemosorbție*.

În industria chimică, absorbția servește pentru: a) îndepărtarea unui component nedorit dintr-un amestec de gaze (spălarea sau purificarea gazelor); b) separarea componentului valoros dintr-un amestec de gaze, care se recuperează apoi, în stare mai mult sau mai puțin pură, prin desorbție; c) realizarea unor reacții chimice gaz-lichid prin chemosorbție.

Cîteva din operațiile mai importante ale absorbției: separarea dioxidului de carbon din amestec prin adsorbție în apă sub presiune sau în etanol-amină, separarea benzenului din gazele de cocserie prin absorbție în ulei de gudron, urmată de desorbție, îndepărtarea oxidului de carbon din amestecul de azot și hidrogen pentru sinteza amoniacului, prin chemosorbție în soluții cupro-amoniacale, chemosorbția oxizilor de azot în apă pentru fabricarea acidului azotic.

26.1. Echilibrul gaz-lichid

Într-un sistem format dintr-o fază gazoasă și o fază lichidă se stabilește un echilibru macroscopic care depinde de natura gazului și lichidului, de temperatură și de presiune. Gazul se va dizolva în lichid pînă la atingerea unei concentrații de echilibru; dacă concentrația gazului în lichid este mai mare decît concentrația de echilibru, excesul de gaz este desorbit trecînd în fază gazoasă. Pentru un anumit gaz și un anumit lichid, concentrația de echilibru este funcție de presiune și de temperatură:

$$c = f(p, t) \quad (26.1)$$

La temperatură constantă, ecuația (26.1) corespunde legii lui Henry, presiunea gazului este proporțională cu fracția molară în lichid:

$$p = Hx \quad (26.2)$$

und e:

p este presiunea gazului;

x — fracția molară a gazului dizolvat în lichid;

H — constanta lui Henry.

Legea lui Henry se aplică și când gazul are mai mulți componenți, prin înlocuirea presiunii p cu presiunea parțială; pentru componentul A:

$$p_A = H_A x_A \quad (26.3)$$

unde:

p_A este presiunea parțială a componentului A în faza gazoasă;

x_A — fracția molară a componentului A în lichid;

H_A — constanta lui Henry pentru componentul A.

Constanta lui Henry are dimensiunile unei presiuni.

Ținând seama de legea lui Dalton, după care raportul dintre presiunea parțială a unui component dintr-un amestec gazos și presiunea totală este egal cu fracția molară a componentului:

$$\frac{p_A}{p} = y_A$$

ecuația (26.3) devine:

$$p y_A = H_A x_A \quad (26.4)$$

y_A fiind fracția molară a componentului A în faza gazoasă.

Constanta lui Henry depinde de natura gazului, de natura lichidului și de temperatură. Sub această formă în care constanta lui Henry este independentă de presiunea parțială și de concentrație, legea lui Henry se aplică la sistemele reale cu aproximație.

În general, legea lui Henry se consideră valabilă numai în intervale restrinse de presiuni (aproximativ în intervale de o atmosferă sau 10^5 Pa); când nu se indică altfel, valorile constantei lui Henry sînt date pentru presiuni subatmosferice ($<10^5$ Pa).

În tabelul 26.1 sînt date valorile constantei lui Henry, la diferite temperaturi, pentru cîteva gaze uzuale, în sistemul gaz-apă.

Tabelul 26.1

Constanta lui Henry (H în 10^5 Pa) pentru gazele uzuale în apă

Gazul	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C	100°C
Hidrogen	58 700	64 400	69 200	73 800	76 100	77 500	77 500	76 500	75 500
Azot	53 600	67 600	81 400	93 600	105 000	114 500	113 500	127 600	127 600
Aer	43 800	55 600	67 300	78 100	88 100	95 900	102 300	108 400	108 400
Oxid de carbon	35 700	44 800	54 300	52 800	70 500	77 100	83 200	85 600	85 700
Oxygen	25 800	33 100	40 600	48 100	54 200	59 600	63 700	69 600	71 000
Metan	22 700	30 100	38 100	45 500	52 900	58 400	63 400	63 400	71 000
Etan	12 800	19 200	26 600	34 600	42 800	50 700	57 300	67 100	70 100
Etilenă	5 590	7 780	10 300	12 900	—	—	—	—	—
Dioxid de carbon	737	1 054	1 440	1 880	2 360	2 870	3 450	—	—
Acetilenă	729	970	1 230	1 480	—	—	—	—	—
Hidrogen sulfurat	271	372	489	617	755	895	1 040	1 370	1 500
Clor	271	396	535	669	800	902	975	972	—
Brom	21,6	37,1	60,1	91,7	135	193	254	409	—
Dioxid de sulf	16,66	24,5	35,5	48,5	66,0	87,1	111	170	—
Acid clorhidric	2,46	2,62	2,79	2,94	3,03	3,05	2,99	—	—
Amoniac	2,08	2,40	2,78	3,21	—	—	—	—	—

Aşa cum rezultă din ecuațiile (26.3) și (26.4) și din tabelul 26.1, constanta lui Henry este cu atât mai mică cu cât gazul este mai solubil. Solubilitatea gazelor scade cu creșterea temperaturii.

Exemplu. Să se calculeze solubilitatea oxigenului și azotului din aer în apă, la 20°C, și să se compare cu solubilitatea aerului.

Se aplică ecuația (26.3): $x_A = p_A / H_A$

Presiunea parțială se calculează pe baza compoziției volumetrice aproximative a aerului (21 % oxigen și 79 % azot), ținând seamă și de prezența vaporilor de apă la saturatie (2 333 Pa).

Pentru oxigen: $p_{O_2} = (10^5 - 2\,333)0,21 = 20\,510$ Pa

$$x_{O_2} = \frac{2,05 \cdot 10^4}{4,06 \cdot 10^9} = 0,505 \cdot 10^{-5} \text{ mol } O_2 / \text{mol soluție}$$

sau, ținând seamă de solubilitatea mică a oxigenului în apă,

$$x_{O_2} = 0,505 \cdot 10^{-5} \text{ mol } O_2 / \text{mol apă}$$

$$\gamma = 0,505 \cdot 10^{-5} \frac{32}{18} 1\,000 = 0,0090 \text{ g } O_2 / \text{l apă}$$

Pentru azot: $p_{N_2} = (10^5 - 2\,333)0,79 = 77\,200$ Pa

$$x_{N_2} = \frac{7,72 \cdot 10^4}{8,14 \cdot 10^9} = 0,948 \cdot 10^{-5} \text{ mol } N_2 / \text{mol soluție}$$

$$= 0,948 \cdot 10^{-5} \frac{28}{18} 1\,000 = 0,0147 \text{ g } N_2 / \text{l apă}$$

Pentru aer (verificare): $p_{aer} = 10^5 - 2\,333 = 9,77 \cdot 10^4$ Pa

$$x_{aer} = \frac{9,77 \cdot 10^4}{6,73 \cdot 10^9} = 1,452 \cdot 10^{-5} \text{ mol aer / mol soluție}$$

$$= 1,452 \cdot 10^{-5} \frac{29}{18} 1\,000 = 0,0234 \text{ g aer / l apă}$$

Din solubilitățile componentelor rezultă:

$$0,0090 \text{ g } O_2 / \text{l apă} + 0,0147 \text{ g } N_2 / \text{l apă} = 0,0237 \text{ g aer / l apă}$$

Variația constantei lui Henry cu presiunea este arătată prin câteva exemple în tabelul 26.2.

Tabelul 26.2

Solubilitățile unor gaze în apă, la diferite presiuni

Presiunea parțială p_A		Constanta lui Henry H (10^4 Pa)							
		Azot		Hidrogen		Oxigen		Oxid de carbon	
torr	10^2 Pa	19,4°C	24,9°C	19,5°C	23°C	23°C	25,9°C	17,7°C	19,0°C
900	1 200	8,35	9,20	7,52	—	4,64	—	4,83	4,94
2 000	2 666	8,43	9,27	7,52	7,86	4,65	4,86	4,83	4,97
3 000	3 999	8,52	9,37	7,53	7,87	4,66	4,89	4,83	4,99
4 000	5 332	8,60	9,50	7,57	7,91	4,74	4,94	4,84	5,01
5 000	6 665	8,70	9,61	7,66	7,99	4,79	7,98	4,86	5,03
6 000	7 998	8,85	9,74	7,80	8,10	4,86	5,04	4,88	5,04
7 000	9 331	8,98	9,88	7,97	8,27	4,94	5,12	4,92	5,09

În literatură se găsește mult material (tabele, diagrame, ecuații empirice) în legătură cu solubilitatea gazelor în apă și în alți solvenți (mai ales lichide organice). Aceste date sînt prezentate în cele mai diferite forme; din această cauză trebuie să se lucreze cu deosebită atenție pentru transformarea datelor din forma disponibilă în forma necesară în calcul.

În tabelul 26.3 sînt date solubilitățile dioxidului de carbon la diferite presiuni și temperaturi, în centimetri cubi normali (la 0°C și presiune normală) de dioxid de carbon dizolvat într-un gram de apă.

Tabelul 26.3

Solubilitatea dioxidului de carbon, în apă, la diferite presiuni și temperaturi

Presiunea		cm ³ (normali) în 1 g apă			
atm	10 ⁵ Pa	20°C	35°C	60°C	100°C
25	25,3	16,3	—	—	—
30	30,4	18,2	10,6	—	—
35	35,5	20,1	12,4	—	—
40	40,5	22,0	14,2	8,5	—
45	45,6	23,9	16,1	9,3	—
50	50,6	25,7	18,0	10,2	—
60	60,8	—	21,7	12,1	—
70	70,9	—	—	14,2	6,5
80	81,0	—	—	16,3	7,4
90	91,2	—	—	18,8	8,5
100	101,3	—	—	21,4	5,7
110	111,4	—	—	24,3	10,8
130	131,7	—	—	—	12,7
150	152,0	—	—	—	15,1

26.2. Dinamica absorbției

26.2.1. Coeficienți de absorbție

Cinetica absorbției, adică considerațiile în legătură cu viteza de absorbție, se bazează pe ecuațiile transferului de masă (25.43), (25.46), (25.52), (25.53), (25.57), (25.58):

$$n_A = k_g S(p_{A, g} - p_{A, i}) \quad (26.5)$$

$$n_A = k_l S(C_{A, i} - C_{A, l}) \quad (26.6)$$

$$n_A = K_g S(p_{A, g} - p_{A, l}) \quad (26.7)$$

$$n_A = K_l S(C_{A, g} - C_{A, l}) \quad (26.8)$$

$$K_g = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{H'}{k_l}} \quad (26.9)$$

$$K_l = \frac{1}{\frac{1}{H'k_g} + \frac{1}{k_l}} \quad (26.10)$$

în care:

- n_A — este debitul molar de substanță transportată= numărul de moli de substanță transportată în unitatea de timp;
- $p_{A,g}$ — presiunea parțială, în faza gazoasă, a gazului solubil A;
- $p_{A,i}$ — presiunea parțială, la interfață, a gazului solubil A;
- $p_{A,l} = H' C_{A,l}$ — este presiunea gazului solubil A, corespunzătoare (după legea lui Henry) concentrației gazului solubil în lichid;
- $C_{A,g} = p_{A,g}/H'$ — este concentrația (molară) a gazului solubil A, corespunzătoare (după legea lui Henry) presiunii parțiale a gazului solubil A, în faza gazoasă;
- $C_{A,i} = p_{A,i}/H'$ — este concentrația (molară) a gazului solubil A, la interfață;
- $C_{A,l}$ — concentrația (molară) a gazului solubil A, în faza lichidă;
- k_g — coeficientul (parțial) de transfer prin filmul de gaz;
- k_l — coeficientul (parțial) de transfer prin filmul de lichid;
- K_g — coeficientul total de transfer, raportat la faza gazoasă;
- K_l — coeficientul total de transfer, raportat la faza lichidă;
- S — aria prin care se face transferul de masă= aria interfeței;
- H' — constanta lui Henry.

Pentru gazele foarte solubile, valoarea lui H' este mică și termenul H'/k_l din ecuația (29.6) poate fi neglijat, cu rezultatul:

$$K_g = k_g \quad (26.11)$$

care arată că, pentru dizolvarea unui gaz foarte solubil, rezistența filmului gazos este determinantă pentru procesul de absorbție.

Pentru gazele greu solubile (oxigen, azot ș.a.), valoarea lui H' este mare și $1/H'k_g$ din ecuația (26.10) poate fi neglijat, cu rezultatul:

$$K_l = k_l \quad (26.12)$$

arătînd că rezistența principală a gazelor greu solubile, la dizolvare, este rezistența filmului lichid.

26.2.1.1. Coeficienți de transfer raportați la raportul molar. Pentru calculul aparatelor de absorbție este mai comod să se lucreze cu concentrațiile componentului solubil A, exprimate ca raport molar.

Se folosesc următoarele notații:

- x_A — fracția molară a componentului solubil A, în faza lichidă, moli/mol soluție;
- X_A — raportul molar al componentului solubil A, în faza lichidă moli/mol solvent;
- y_A — fracția molară a componentului solubil A, în faza gazoasă, moli/mol soluție;
- Y_A — raportul molar al componentului solubil A, în faza gazoasă, moli/mol component inert;
- M — masa moleculară medie a lichidului (solvent+gaz absorbit), kg/mol;
- M_A — masa moleculară a componentului solubil A, kg/mol;
- ρ — densitatea fazei lichide, kg/m³;
- C_A — concentrația molară a componentului A, mol/m³;
- c_A — concentrația componentului A, kg/m³;
- p_0 — presiunea totală, Pa;
- p_A — presiunea parțială a componentului A, în faza gazoasă, Pa.

Există următoarele coresp ondente:

$$- \text{ pentru faza lichidă: } C_A = \frac{c_A}{M_A} = \frac{\rho}{M} x_A = \frac{\rho}{M} \frac{X_A}{1+X_A} \quad (26.13)$$

$$- \text{ pentru faza gazoasă: } p_A = p_0 y_A = p_0 \frac{Y_A}{1+Y_A} \quad (26.14)$$

Pentru simplificarea scrierii se omite (ca subînțeles) indicele A de la X și Y și se mai introduc următoarele notații:

- Y — raportul molar al componentului A , în faza gazoasă;
- Y_t — raportul molar al componentului A , în gaz, la interfață;
- Y^* — raportul molar al componentului A , în gaz, în echilibru cu X ;
- X — raportul molar al componentului A , în faza lichidă;
- X_t — raportul molar al componentului A , în lichid, la interfață;
- X^* — raportul molar al componentului A , în lichid, în echilibru cu Y .

Rezultă deci:

$$p_{A,g} = p_0 \frac{Y}{1+Y}; \quad p_{A,t} = p_0 \frac{Y_t}{1+Y_t}; \quad p_{A,l} = p_0 \frac{Y^*}{1+Y^*}$$

$$C_{A,g} = \frac{\rho}{M} \frac{X^*}{1+X^*}; \quad C_{A,t} = \frac{\rho}{M} \frac{X_t}{1+X_t}; \quad C_{A,l} = \frac{\rho}{M} \frac{X}{1+X}$$

Introducînd aceste transformări, ecuațiile (26.5)–(26.8) devin:

$$n_A = k_g S p_0 \left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y_t}{1+Y_t} \right) \quad (26.15)$$

$$n_A = k_l S \frac{\rho}{M} \left(\frac{X_t}{1+X_t} - \frac{X}{1+X} \right) \quad (26.16)$$

$$n_A = K_g S p_0 \left(\frac{Y}{1+Y} - \frac{Y^*}{1+Y^*} \right) \quad (26.17)$$

$$n_A = K_l S \frac{\rho}{M} \left(\frac{X^*}{1+X^*} - \frac{X}{1+X} \right) \quad (26.18)$$

sau

$$n_A = k'_g S (Y - Y_t) \quad (26.19)$$

$$n_A = k'_l S (X_t - X) \quad (26.20)$$

$$n_A = K'_g S (Y - Y^*) \quad (26.21)$$

$$n_A = K'_l S (X^* - X) \quad (26.22)$$

unde:

$$k'_g = k_g p_0 \frac{1}{(1+Y)(1+Y^*)} \quad (26.23)$$

$$k'_l = k_l \frac{\rho}{M} \frac{1}{(1+X^*)(1+X)} \quad (26.24)$$

$$K'_g = K_g p_0 \frac{1}{(1+Y)(1+Y^*)} \quad (26.25)$$

$$K'_l = K_l \frac{\rho}{M} \frac{1}{(1+X^*)(1+X)} \quad (26.26)$$

Din ecuațiile (26.23) — (26.26) rezultă că valorile coeficienților k'_g , k'_l , K'_g , K'_l depind de concentrațiile gazului și lichidului; în general nu se ține seamă de această dependență.

La concentrații mici:

$$k'_g = k_g p_0 \quad k'_l = k_l \frac{p}{M}$$

$$K'_g = K_g p_0 \quad K'_l = K_l \frac{p}{M}$$

26.2.1.2. Determinarea coeficienților de absorbție. Valoarea coeficienților parțiali și totali de absorbție (de transfer), k_g , k_l , K_g , K_l , necesari pentru proiectarea absorberelor, se determină fie din ecuații criteriale deduse pe considerații de similitudine sau de analiză dimensională completate cu date experimentale, fie din formule empirice.

În fig. 26.1 sînt schițate două aparate de laborator pentru determinarea coeficienților de absorbție. Pentru coeficientul în filmul gazos se folosește aparatul cu film de lichid care udă peretele interior al coloanei (fig. 26.1 a); aria suprafeței de contact dintre gaz și lichid este egală cu aria peretelui ud. Pentru coeficientul de absorbție în filmul de lichid se preferă aparatul cu

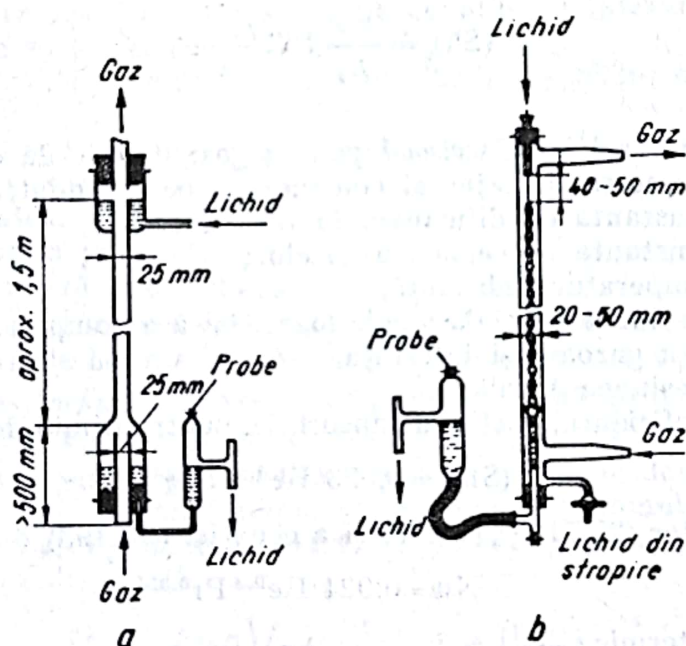


Fig. 26.1. Aparate pentru determinarea experimentală a coeficienților de absorbție:

a — coloană cu perete ud; b — coloană cu discuri udate.

discuri (fig. 26.1 b); mici discuri verticale sînt înșirate pe un fir, astfel încît discurile vecine să fie în planuri perpendiculare. Această dispunere a suprafeței de contact asigură amestecarea și redistribuirea repetată a lichidului.

Cu aceste două aparate se măsoară coeficientul total de transfer; nu este posibil să se deducă coeficienții parțiali decît dacă se experimentează fie cu gaze puțin solubile, fie cu gaze foarte solubile.

Pentru un gaz puțin solubil, filmul lichid este determinant și coeficientul total măsurat, K_l , este practic egal cu coeficientul parțial, k_l , al filmului lichid. Pentru un gaz foarte solubil, filmul gazos este determinant și coeficientul total K_g este practic egal cu coeficientul parțial k_g în filmul gazos.

Rezultatele experimentării în coloana cu perete ud, notate ca puncte pe o diagramă logaritmică — în coordonate d/x_g , Re — se așază pe o dreaptă a cărei ecuație este:

$$\frac{d}{x_g} = B(Re)^{0,83} \quad (26.27)$$

în care d este diametrul coloanei, x_g este grosimea filmului, iar B este o constantă.

De fapt, grosimea filmului gazos (x_g) nu este cunoscută și nici nu se poate măsura în cursul experimentării; de aceea se elimină între ecuațiile (26.27) și (25.41), cu rezultatul:

$$\frac{k_g RT d}{D_g} \frac{p_{B,m}}{p} = D(Re)^{0,83} \quad (26.28)$$

Constanța B este o funcție de numărul lui Schmidt (Sc) = $\eta/\rho D$. Dacă se introduce notația:

$$(Sh)_g = \frac{k_g d}{D_g} RT \frac{p_{B,m}}{p} \quad (26.29)$$

în care:

- $(Sh)_g$ — numărul lui Sherwood pentru gaz, definit de ecuația (26.29);
- d — diametrul interior al coloanei cu perete ud;
- D_g — constanta de difuziune, în faza gazoasă;
- R — constanta universală a gazelor;
- T — temperatura absolută;
- $p_{B,m}$ — presiunea parțială medie logaritmică a componentului B , între faza gazoasă și interfață;
- p_0 — presiunea totală;
- k_g — coeficientul parțial de absorbție, pentru filmul de gaz, se obține:

$$(Sh)_g = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44} \quad (26.30)$$

de forma ecuațiilor (25.71) și (25.87) și a ecuației (18.193) din vol. 2:

$$Nu = 0,024 Re^{0,8} Pr^{0,37} \quad (26.31)$$

de la transferul termic.

Rezultatele încercărilor în coloana cu discuri au dus la corelarea dată de ecuația:

$$\frac{k_l}{D_l} = 6,9(Sc)^{0,5} \left(\frac{4\Gamma}{\eta} \right)^{0,7} \quad (26.32)$$

în care:

- k_l este coeficientul parțial de absorbție în filmul lichid, m/s;
- D_l — coeficientul de difuziune în lichid, m²/s;
- $Sc = \eta/\rho D$ — numărul lui Schmidt, adimensional;
- Γ — debitul lichidului absorbant pe unitatea de perimetru ud, kg/m·s;

η — viscozitatea lichidului, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$;

ρ — densitatea lichidului, kg/m^3 .

a) Pentru coloane cu umplutură

α) Kasatkin recomandă următoarele ecuații, valabile pentru coloanele cu umplutură din inele Raschig:

— coeficientul parțial de transfer pentru filmul de gaz se deduce din:

$$(\text{Sh})_g = 0,066(\text{Re})_g^{0,8}(\text{Sc})_g^{0,33} \quad (26.33)$$

sau, dezvoltat:

$$\left(\frac{k_g d}{D_g} RT \frac{p_{B,m}}{p}\right) = 0,066 \left(\frac{4q_g}{\sigma \eta_g}\right)^{0,8} \left(\frac{g}{\rho_g D_g}\right)^{0,33} \quad (26.34)$$

— coeficientul parțial de transfer pentru filmul lichid rezultă din:

$$(\text{Sh})_l = 0,00595 (\text{Re})_l^{2/3} (\text{Sc})_l^{1/3} (\text{Ga})_l^{1/3} \quad (26.35)$$

sau

$$\left(\frac{k_l l}{D_l}\right) = 0,00595 \left(\frac{4q_l}{\sigma \eta_l}\right)^{2/3} \left(\frac{\eta_l}{\rho_l D_l}\right)^{1/3} \left(\frac{g \rho_l^2 l^3}{\eta_l^2}\right)^{1/3} \quad (26.36)$$

Se observă că lungimea l din ultima ecuație nu intervine în rezultatul final; în calcule se poate deci considera $l=1$.

Pe lângă notațiile precedente, ecuațiile (26.33)–(26.36) mai conțin următoarele notații:

q — debitul specific pe unitatea de secțiune a coloanei, $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$;

σ — aria specifică a umpluturii, în m^2/m^3 ;

ρ — densitatea, kg/m^3 ;

g — accelerația gravitațională, m/s^2 ;

Indicii g și l se referă la gaz și la lichid.

Celelalte mărimi se vor exprima în unități coerente; se va verifica întotdeauna ca grupurile de mărimi dintre paranteze să fie nedimensionale.

β) Morris și Jackson propun următoarea metodă pentru calculul coeficienților de transfer de masă în coloanele cu umplutură:

— coeficientul parțial pentru filmul de gaz este considerat egal cu coeficientul rezultat din coloana simplă cu perete udat, înmulțit cu un factor R_g specific fiecărui tip de umplutură; coeficientul k_g în coloana cu perete udat rezultă din ecuația:

$$\left(\frac{k_g RT}{w} \frac{p_{B,m}}{p}\right) \left(\frac{\eta_g}{\rho_g D_g}\right)^{0,5} = 0,04 \left(\frac{\rho_g w d}{\eta_g}\right)^{-0,25} \quad (26.37)$$

asemănătoare, ca formă generală, cu ecuația (26.30); factorul R_g este dat în tabelul 26.6 pentru câteva tipuri de umplutură.

Notațiile din ecuația (26.37) au următoarele semnificații:

d este diametrul coloanei standard cu discuri ($d=0,025$ m);

w — viteza relativă a gazului la suprafața lichidului ($w=w_g+w_l$);

w_g — viteza gazului în umplutură ($w_g=w/\epsilon$);

w_l — viteza lichidului pe suprafața umpluturii în funcție de densitatea de udare L (fig. 26.2);

- w_f — viteza (fictivă) a gazului, în coloana goală;
 ε — fracția de goluri a umpluturii (tabelul 26.6);
 L — densitatea de udare, egală cu debitul lichidului raportat la unitatea de grosime a stratului de umplură.

— coeficientul parțial de transfer pentru filmul de lichid se găsește în mod analog, înmulțind coeficientul parțial, obținut din rezultatele încercărilor în coloana cu discuri, cu un factor R_l a cărei valoare este dată în ta-

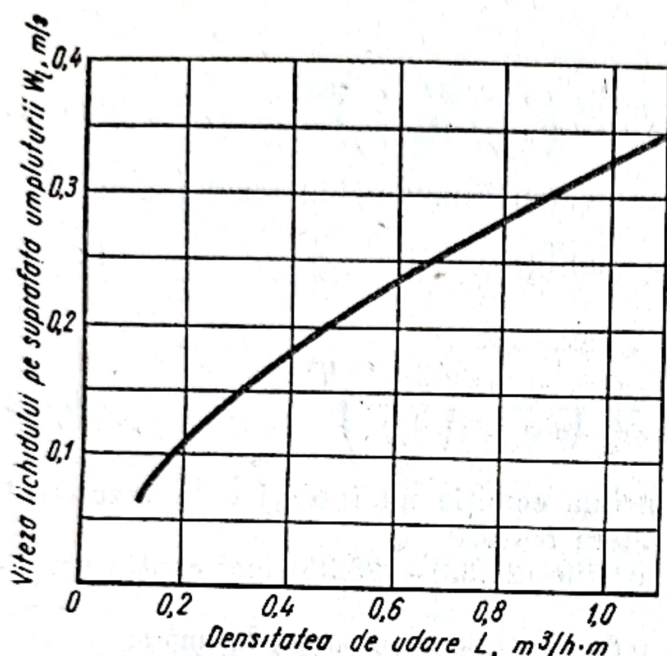


Fig. 26.2. Relația dintre viteza lichidului pe suprafața umpluturii și densitatea de udare.

belul 26.6 pentru câteva tipuri de umplură. Coeficientul coloanei cu discuri rezultă din ecuația (26.32), în care Γ are aceeași valoare ca aceea din coloana cu umplură (la coloanele cu umplură, lungimea periferiei se socotește egală cu aria suprafeței umpluturii pe unitatea de înălțime a coloanei).

26.2.1.3. Alte relații pentru determinarea coeficienților de transfer. Pe lângă ecuațiile generale, cum sînt cele arătate mai înainte, literatura indică numeroase formule, cu valabilitate restrînsă, pentru coeficienții parțiali sau totali de absorbție.

a) Pentru absorbția dioxidului de carbon în apă:

$$k_g \sigma = 0,1 q_g^{0,7} q_l^{0,25} \quad (26.38)$$

$$k_l \sigma = b q_l^{0,82} \quad (26.39)$$

unde:

- k_g este coeficientul parțial de absorbție pentru filmul de gaz, kmol/(m²·h·ata);
 k_l — idem, pentru filmul lichid, m/h;
 σ — aria specifică a umpluturii, m²/m³;
 q_g — debitul specific al gazului, raportat la unitatea de arie a secțiunii coloanei, kg/(m²·h);
 q_l — idem, pentru lichid;
 b — constantă depinzînd de temperatură, cu valorile 0,0093, 0,0116, 0,0143 pentru, respectiv, 10, 20, 30°C.

Tot pentru absorbția dioxidului de carbon în apă:

$$K_1 \sigma = \frac{1,36U}{1+0,00109PU} \quad (26.40)$$

K_1 este coeficientul total de absorbție, raportat la faza lichidă, m/h;

P — presiunea totală, ata;

U — densitatea de stropire, raportată la unitatea de arie a secțiunii coloanei, $m^3/(m^2 \cdot h)$.

b) Pentru absorbția amoniacului în apă:

$$K_g \sigma = 0,076 q_g^{0,57} q_l^{0,41} \quad (26.41)$$

K_g este coeficientul total de absorbție, raportat la faza gazoasă, kmol/ $(m^2 \cdot h \cdot ata)$;

σ — aria specifică a umpluturii, m^2/m^3 ;

q_g — debitul specific al gazului (raportat la unitatea de arie a secțiunii coloanei), $kg/(m^2 \cdot h)$;

q_l — idem, pentru lichid.

c) Pentru absorbția oxizilor de azot în acid sulfuric:

$$\frac{1}{K_g} = \frac{a}{w^{0,8}} + \frac{b}{U^{0,33}} \quad (26.42)$$

K_g este coeficientul total de absorbție, raportat la gaz, kmol/ $(m^2 \cdot h \cdot torr)$;

w — viteza gazului în coloana goală, m/s;

a — constanta caracteristică umpluturii, pentru inele Raschig de 50 mm, $a=33$;

b — constanta caracteristică umpluturii, pentru inele Raschig de 50 mm, $b=12,1$.

26.3. Calculul coloanelor de absorbție

În fig. 26.3 este schițată o coloană de absorbție. Prin partea inferioară a coloanei intră amestecul gazos (format din componentul solubil A și componentul inert B); prin partea superioară a coloanei se introduce solventul lichid C (se presupune că solventul mai conține cantități mici din A, rămase de la o operație anterioară. Gazul și lichidul circulă în contracurent; o parte din componentul A este absorbit trecând din faza gazoasă în faza lichidă. Gazul săracit în componentul A iese pe la partea superioară, iar lichidul îmbogățit în componentul A este evacuat pe la partea inferioară a coloanei.

26.3.1. Bilanțul de materiale

Pentru componentul solubil A, în întreaga coloană, bilanțul de materiale se exprimă prin ecuația:

$$n_A = G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \quad (26.43)$$

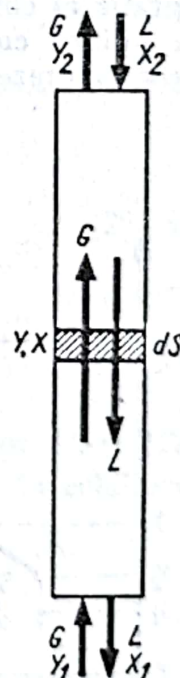


Fig. 26.3.
Schița unei
coloane de
absorbție.

- n_A este debitul molar de component A absorbit în coloană, mol/s;
 G — debitul molar de component insolubil B trecut prin coloană, mol/s;
 L — debitul molar de lichid absorbant C (solvent) trecut prin coloană, mol/s;
 X — raportul molar al componentului A în faza lichidă, mol/mol solvent C ;
 Y — raportul molar al componentului A în faza gazoasă, mol/mol component B .

Indicii 1 și 2 se referă la capătul inferior, respectiv capătul superior al coloanei de absorbție.

Pentru o porțiune a coloanei, de la o secțiune orizontală oarecare pînă la capătul superior, bilanțul de materiale se exprimă prin ecuația:

$$G(Y - Y_2) = L(X - X_2) \quad (26.44)$$

în care X și Y sînt rapoartele molare în lichid și în gaz ale componentului solubil, în secțiunea considerată.

Din ecuațiile (26.43) și (26.44) rezultă ecuația de bilanț de materiale a coloanei:

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} = \frac{Y - Y_2}{X - X_2} \quad (26.45)$$

26.3.2. Diagrama de echilibru

Diagrama din fig. 26.4, în coordonate X, Y , este folosită pentru calculul grafic al coloanelor de absorbție. În această diagramă se trasează curba de echilibru corespunzătoare legii lui Henry, care în coordonatele diagramei este reprezentată prin ecuația:

$$\frac{Y}{1+Y} = \frac{H}{P} \frac{X}{1+X} \quad (26.46)$$

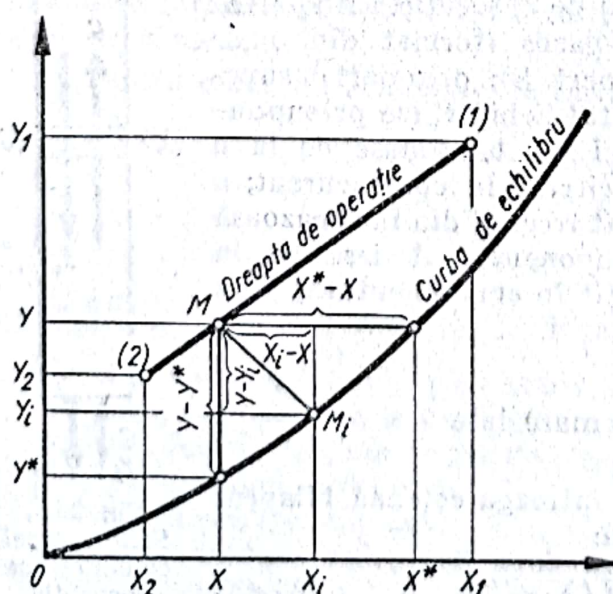


Fig. 26.4, Diagrama de echilibru pentru calculul coloanelor de absorbție.

sau

$$Y = \frac{\alpha X}{1 + (1 - \alpha)X} \quad (26.47)$$

unde $\alpha = H/P$.

Un punct situat deasupra curbei de echilibru reprezintă o stare a sistemului gaz-lichid, în care concentrația fazei gazoase este superioară concentrației de echilibru ($Y > Y_i$), rezultând o absorbție a gazului solubil în lichid; invers, un punct situat sub curba de echilibru arată o concentrație a fazei gazoase inferioară concentrației de echilibru ($Y < Y_i$), cu tendința desorbției gazului solubil din lichid.

Pe aceeași diagramă se trasează și linia de operație corespunzătoare ecuației (26.45). Linia de operație este o dreaptă care trece prin punctele de coordonate X_1Y_1 și X_2Y_2 .

Pentru absorbție, dreapta de operație se găsește deasupra curbei de echilibru, iar pentru desorbție, dedesubt.

Pentru absorbție, punctul (1) al dreptei de operație reprezintă capătul inferior al coloanei, unde atât gazul cât și lichidul sînt bogate în component solubil; punctul (2) reprezintă situația de la capătul superior al coloanei, unde ambele fluide sînt sărace în component solubil (în general $X_2 > 0$, pentru că, la intrare în coloană, absorbantul — de obicei recirculat — mai conține în soluție gaz absorbit din operația precedentă). Pentru desorbție pozițiile punctelor (1) și (2) se inversează.

Un punct oarecare M , pe dreapta de operație, arată compozițiile gazului și lichidului la un anumit nivel al coloanei. Pentru acest punct, condițiile la interfață sînt date de punctul M_i pe curba de echilibru; punctul M_i se găsește la intersecția liniei de pantă k'_i/k'_g , dusă din punctul M , cu curba de echilibru.

Mărimile k'_i și k'_g sînt coeficienții k_i și k_g transpuși pentru concentrația raportată la raportul molar, v. ecuațiile (26.23) și (26.24).

Din ecuațiile (26.19) și (26.20):

$$n_A = k'_g(Y - Y_i)S = k'_i(X_i - X)S \quad (26.48)$$

se deduce ecuația:

$$\frac{k'_i}{k'_g} = \frac{Y - Y_i}{X_i - X} \quad (26.49)$$

care justifică legătura indicată mai sus între pozițiile punctelor M și M_i .

Pe figură mai apar și mărimile X^* (concentrația lichidului, în echilibru cu Y) și Y^* (concentrația gazului, în echilibru cu X).

26.3.3. Valoarea minimă a raportului L/G

Așa cum rezultă din ecuația (26.45), înclinația dreptei de operație este egală cu L/G , adică cu consumul specific de solvent (moli solvent pe mol de gaz inert B).

Dacă sînt cunoscute: concentrațiile inițială Y_1 și finală Y_2 ale gazului, debitul G al gazului și concentrația inițială X_2 a solventului, poziția dreptei de operație se definește prin debitul solventului, L , sau prin concentrația finală, X_1 , a solventului. Cu aceleași valori pentru G , Y_1 , Y_2 , X_2 , valoarea lui X_1 crește cînd L scade.

În diagrama de echilibru din fig. 26.5 sînt trasate cîteva poziții ale dreptei de operație, corespunzînd la aceleași valori Y_1 , Y_2 , X_2 , dar la consumuri

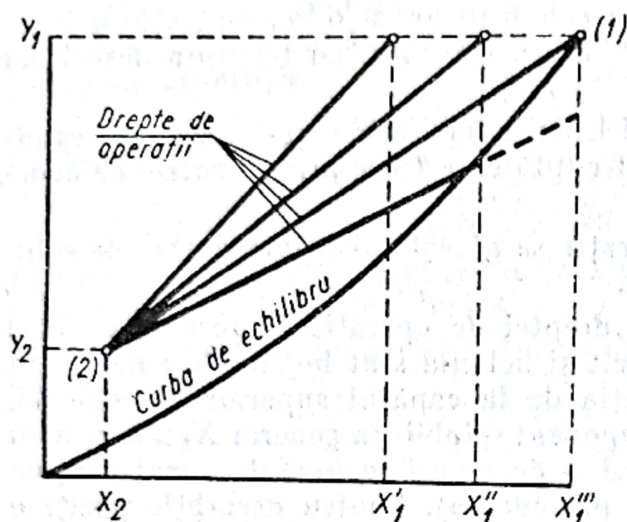


Fig. 26.5. Consumul specific de absorbant.

specifice diferite. Corespondența dintre consumul specific de solvent și concentrația finală X_2 a solventului rezultă din relațiile geometrice ale diagramei.

Consumul specific L/G nu poate să scadă sub valoarea minimă. Valoarea minimă corespunde înclinației dreptei de operație cînd aceasta atinge sau intersectează curba de echilibru între punctele (1) și (2). Dacă consumul specific ar fi încă micșorat, sistemul ar trece dintr-un regim de absorbție într-un regim de desorbție. Punctul comun de tangentă sau de intersecție corespunde unei stări de echilibru cînd forța motoare a procesului se anulează.

26.3.4. Numărul de talere teoretice în coloanele de absorbție

Pentru coloanele de absorbție cu talere, caracteristica principală este numărul talerelor necesar pentru a realiza o absorbție în condiții date.

Pentru absorbție, un teler teoretic este un element ideal de contact al unei coloane de absorbție cu talere, care este capabil să aducă la echilibru gazul provenit de la telerul imediat inferior cu lichidul care curge de pe telerul imediat superior.

Determinarea numărului de talere teoretice se face grafic, cu ajutorul diagramei de echilibru (fig. 26.4), pe care sînt trasate curba de echilibru și dreapta de operație (fig. 26.6).

Ca și la rectificare (v. cap. 27), punctele care reprezintă starea de echilibru gaz-lichid pe talerele coloanei sînt pe curba de echilibru, iar punctele

care reprezintă starea sistemului gaz-lichid între două unități de echilibru (taler) sint pe dreapta de operație.

Construcția grafică constă în trasarea unei linii în trepte (formată din segmente verticale și orizontale) între dreapta de operație și curba de echilibru și între cele două extremități (cunoscute) ale dreptei de operație. Numărul punctelor liniei în trepte pe curba de echilibru reprezintă numărul talerelor teoretice. Teoria acestei construcții este dezvoltată în capitolul 27.

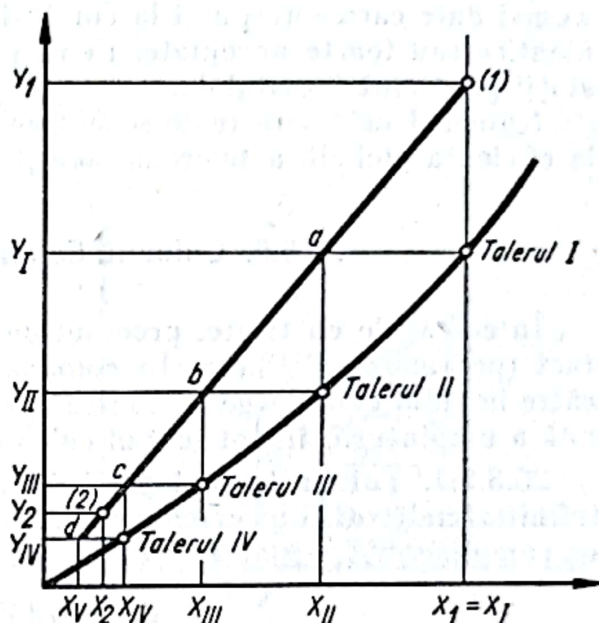


Fig. 26.6. Determinarea grafică a numărului de talere teoretice pentru absorbție.

În situația și cu notațiile din fig. 26.6, la capătul inferior al coloanei intră gazul cu concentrația (fracția molară) Y_I și iese lichidul care curge de pe talerul I, cu concentrația $X_I = X_I$; starea sistemului gaz-lichid la capătul inferior al coloanei corespunde punctului (1), de coordonate $X_I Y_I$ sau $X_I' Y_I$ pe dreapta de operație.

Pe talerul teoretic I se stabilește echilibrul $X_I Y_I$ între gazul cu concentrația Y_I , care intră în coloană, și lichidul de concentrație X_{II} care curge de pe talerul II.

Între talerul I și talerul II, starea sistemului format din gazul de concentrație Y_I , care se ridică de pe talerul I, și lichidul de concentrație X_{II} , care curge de pe talerul II, este reprezentată de punctul a, de coordonate $X_{II} Y_I$, pe dreapta de operație.

Raționamentul se continuă în același mod pînă la capătul superior al coloanei, unde iese gazul de concentrație Y_2 și unde se introduce lichid de concentrație X_2 . În exemplul din diagramă, starea sistemului gaz-lichid, la capătul superior al coloanei, este dată de punctul d, de coordonate $X_V Y_V$, care depășește capătul inferior al liniei de operație. Pentru că, de obicei, capătul liniei în trepte nu coincide cu capătul (2) al treptei de operație, construcția grafică se continuă pînă la depășirea (în d) a punctului (2).

26.3.4.1. Numărul de talere reale necesare pentru realizarea unei absorbții date nu coincide cu numărul talerelor teoretice calculat mai sus. Cauza acestei nepotriviri este neatingerea contactului perfect, adică a echilibrului, care definește talerul teoretic; eficiența sau randamentul talerului real este infe-

rioară celei a talerului teoretic. O analiză mai dezvoltată a eficienței talerului real se face la cap. 27.

Eficiența talerelor este cu atât mai mare cu cât viscozitatea lichidului este mai mică și masa moleculară mai mică, cu cât solubilitatea gazului este mai mare, cu cât gazul este mai bine dispersat în lichid și cu cât adâncimea de barbotare este mai mare.

Valorile medii ale eficienței variază între 0,25 și 0,40, dar se cunosc și valori mai mici. Pentru proiectarea coloanelor de absorbție trebuie folosite numai date care corespund la condiții de absorbție și la construcții de talere identice sau foarte apropiate. Pentru condiții și construcții noi, încercări în stații pilot sînt inevitabile.

Numărul de talere reale se obține împărțind numărul de talere teoretice la eficiența globală a talerelor folosite.

26.3.5. Coloane de absorbție cu umplutură

În coloanele cu talere, procesul de absorbție se petrece în unități de contact (pe talere) distincte. În coloanele cu umplutură, absorbția gazului de către lichidul care curge în contracurent se face continuu, pe toată suprafața udă a umpluturii, în tot lungul coloanei.

26.3.5.1. Volumul umpluturii. Pentru un strat de umplutură de grosime infimezimală, dl , din coloana de absorbție în care se absoarbe debitul dN_A de component A , ecuația de bilanț de materiale (26.43) ia forma:

$$dn_A = GdY = LdX \quad (26.50)$$

iar ecuațiile (26.21) și (26.22) devin:

$$dn_A = K'_g(Y - Y^*)dS = K'_l(X^* - X)dS \quad (26.51)$$

în care dS este aria suprafeței de contact din stratul infimezimal considerat.

În ecuațiile de mai sus se obține:

$$GdY = K'_g(Y - Y^*)dS \quad (26.52)$$

și

$$LdX = K'_l(X^* - X)dS \quad (26.53)$$

După separarea variabilelor se integrează pentru întreaga coloană de absorbție:

$$\int_{(Y-Y^*)_1}^{(Y-Y^*)_2} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{K'_g}{G} S \quad (26.54)$$

și respectiv:

$$\int_{(X^*-X)_1}^{(X^*-X)_2} \frac{dX}{X^* - X} = \frac{K'_l}{L} S \quad (26.55)$$

Integrala din ecuația (26.54) se calculează prin integrare grafică, măsurînd pe diagrama din fig. 26.4 valorile $(Y - Y^*)$ pentru cîteva valori ale lui Y

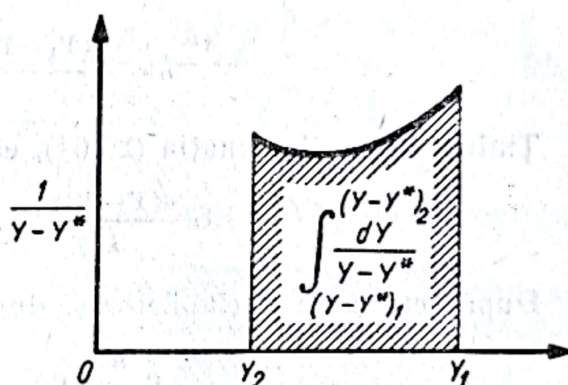
între Y_2 și Y_1 și planimetrînd aria de sub curba $1/(Y-Y^*)$, construită cu inversele valorilor $(Y-Y^*)$ în funcție de Y (fig. 26.7). În mod analog se procedează pentru obținerea integralei din ecuația (26.55).

În mod asemănător se lucrează cînd se cunosc valorile coeficienților parțiali de transfer k'_g și k'_l :

$$\int_{(Y-Y^*)_1}^{(Y-Y^*)_2} \frac{dY}{Y-Y^*} = \frac{k'_g}{G} S \quad (26.56)$$

$$\int_{(X_i-X)_1}^{(X_i-X)_2} \frac{dX}{X_i-X} = \frac{k'_l}{L} S \quad (26.57)$$

Fig. 26.7. Diagrama $1/(Y-Y^*)$ în funcție de Y pentru calculul integralei din ecuația (26.54).



Integralele se calculează tot cu aceeași metodă grafică, cu deosebirea că segmentele $(Y-Y^*)$ și (X^*-X) se înlocuiesc cu $(Y-Y_i)$ și (X_i-X) care se măsoară pe diagrama de echilibru (fig. 26.4) după ce, prin diferite puncte ale dreptei de operație, se duc linii paralele, MM_i , cu panta k'_l/k'_g .

Cînd linia de echilibru este o dreaptă, sau cînd se poate face această aproximație, se aplică următorul calcul analitic. Fie dreapta de echilibru dată de ecuația:

$$Y = \frac{H'}{P} X \quad (26.58)$$

unde $H'/P = \text{const.}$ este panta liniei (dreptei) de echilibru.

Din ecuația (26.21), (26.22) și (26.58) rezultă:

$$Y - Y^* = \frac{K'_l}{K'_g} \left(\frac{P}{H'} Y - X \right) \quad (26.59)$$

Prin diferențiere:

$$d(Y - Y^*) = \frac{K'_l}{K'_g} \left(\frac{P}{H'} dY - dX \right) \quad (26.60)$$

sau, împreună cu ecuația (26.50):

$$d(Y - Y^*) = \frac{K'_l}{K'_g} \left(\frac{P}{H'} dY - \frac{L}{G} dY \right)$$

sau

$$d(Y - Y^*) = k dY \quad (26.61)$$

în care:

$$k = \frac{K'_l}{K'_g} \left(\frac{P}{H'} - \frac{L}{G} \right) = \text{const.} \quad (26.62)$$

Integrând ecuațiile (26.61) pentru toată înălțimea coloanei de absorbție rezultă:

$$(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*) = k(Y_1 - Y_2) \quad (26.63)$$

sau

$$k = \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{Y_1 - Y_2} \quad (26.64)$$

Ținând seama de ecuația (26.61), ecuația (26.52) se scrie:

$$G \frac{d(Y - Y^*)}{k} = K'_g (Y - Y^*) dS \quad (26.65)$$

După separarea variabilelor și după integrare:

$$\int_{(Y - Y^*)_1}^{(Y - Y^*)_2} \frac{dY}{(Y - Y^*)} = k \frac{K'_g}{G} \int_0^S dS \quad (26.66)$$

se obține:

$$\ln \frac{Y_2 - Y_2^*}{Y_1 - Y_1^*} = k \frac{K'_g}{G} S \quad (26.67)$$

Debitul substanței care se absoarbe în coloană este:

$$n_A = G(Y_1 - Y_2) \quad (26.68)$$

sau, înlocuind pe G cu valoarea dedusă din ecuația (26.67) se obține:

$$n_A = k K'_g \frac{Y_1 - Y_2}{\ln \frac{Y_2 - Y_2^*}{Y_1 - Y_1^*}} S \quad (26.69)$$

sau, împreună cu ecuația (26.64):

$$n_A = K'_g \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{\ln \frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}} \quad (26.70)$$

sau

$$n_A = K'_g (\Delta Y)_m S \quad (26.71)$$

în care:

$$(\Delta Y)_m = \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{\ln \frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}} \quad (26.72)$$

este media logaritmică a diferențialelor de concentrație $(Y - Y^*)$ la cele două extremități ale coloanei de absorbție.

În mod analog se obține:

$$n_A = K'_l (\Delta X)_m S \quad (26.73)$$

în care:

$$(\Delta X)_m = \frac{(X_1^* - X_1) - (X_2^* - X_2)}{\ln \frac{X_1^* - X_1}{X_2^* - X_2}} \quad (26.74)$$

este media logaritmică a diferențelor de concentrație $(X^* - X)$ la cele două extremități ale coloanei de absorbție.

Ecuatiile (26.54)–(26.57), (26.71) și (26.73) servesc pentru determinarea volumului de umplutură al coloanei, cînd se cunosc debitul componentului absorbit și concentrațiile inițiale și finale ale fluidelor.

Volumul umpluturii este:

$$V = S/\sigma \quad (26.75)$$

unde:

V este volumul necesar de umplutură;

S — aria suprafeței de contact între lichid și gaz, necesară pentru absorbție, dedusă cu ajutorul ecuațiilor (26.54)–(26.57), (26.71) și (26.73);

σ — suprafața specifică de contact a umpluturii, egală cu suprafața de contact în unitatea de volum a umpluturii.

Suprafața de contact a umpluturii nu este identică cu suprafața geometrică a umpluturii; diferența provine din udarea neuniformă a umpluturii, formarea de canale sau stagnarea lichidului. De aceea valoarea suprafeței specifice de contact, σ , se ia numai aproximativ egală cu aria geometrică specifică a umpluturii și numai cînd debitul lichidului este destul de mare pentru a putea admite că umplutura este bine udată. Determinări experimentale pentru σ sînt necesare în calcule mai exacte.

Secțiunea transversală a coloanei se determină astfel încît coloana să lucreze cu viteze ale gazului destul de mari, dar inferioare regimului de înecare al coloanei (v. 26.4.4.1, b).

Înălțimea coloanei este:

$$I = \frac{V}{A} = \frac{S}{A\sigma} \quad (26.76)$$

în care A este aria secțiunii coloanei.

26.3.5.2. Numărul unităților de transfer și înălțimea unității de transfer. Revenind la exprimarea concentrațiilor gazului în fracție molară și apoi ca presiune parțială, ecuația (26.56) se scrie, pentru concentrații destul de mici:

$$\int_{(y-y_i)_1}^{(y-y_i)_2} \frac{dy}{y-y_i} = p_0 \frac{K'_g}{G_m} S = (\text{NUT})_g \quad (26.77)$$

unde:

- y este fracția molară a componentului A în gaz;
- y_i — fracția molară a componentului A la interfață;
- p_0 — presiunea totală;
- G_m — debitul molar al gazului inert B;
- S — aria suprafeței de contact gaz-lichid.

Indicii 1 și 2 se referă la cele două capete ale coloanei.

Integrala $\int dy/(y-y_i)$ — adimensională — a fost numită, de Chilton și Colburn, numărul unităților de transfer, raportat la faza gazoasă, notată cu $(\text{NUT})_g^1$.

Împărțind înălțimea coloanei I la numărul unităților de transfer raportat la faza gazoasă se obține înălțimea unității de transfer raportată la faza gazoasă cu notație $(\text{IUT})_g^2$.

$$(\text{IUT})_g = \frac{I}{(\text{NUT})_g} \quad (26.78)$$

În mod analog:

$$\int_{(x_i-x)_2}^{(x_i-x)_1} \frac{dx}{x_i-x} = C \frac{k_l}{L_m} S = (\text{NUT})_l \quad (26.79)$$

$$\int_{(y-y^*)_2}^{(y-y^*)_1} \frac{dy}{y-y^*} = p_0 \frac{K_g}{G_m} S = (\text{NUT})_g \quad (26.80)$$

$$\int_{(x^*-x)_2}^{(x^*-x)_1} \frac{dx}{x^*-x} = C \frac{K_l}{L_m} S = (\text{NUT})_L \quad (26.81)$$

$$(\text{IUT})_l = \frac{I}{(\text{NUT})_l} \quad (26.82)$$

$$(\text{IUT})_g = \frac{I}{(\text{NUT})_g} \quad (26.83)$$

$$(\text{IUT})_L = \frac{I}{(\text{NUT})_L} \quad (26.84)$$

În aceste ecuații, pe lângă notațiile cunoscute,

y^* este fracția molară a componentului A, în echilibru cu x ;

x — fracția molară a componentului A, în faza lichidă;

¹ (NTU)=Number of Transfer Units, în limba engleză.

² (HTU)=Height of a Transfer Unit, în limba engleză.

- x_i — fracția molară a componentului A, la interfață;
- x^* — fracția molară a componentului A, în echilibru cu y ;
- C — concentrația molară (a tuturor componentelor) în faza lichidă;
- L_m — debitul molar al solventului;
- $(NUT)_l$ — numărul unităților de transfer, raportat la faza lichidă;
- $(NUT)_G$ — numărul global al unităților de transfer, raportat la faza gazoasă;
- $(NUT)_L$ — numărul global al unităților de transfer, raportat la faza lichidă;
- $(IUT)_l$ — înălțimea unității de transfer, raportată la faza lichidă;
- $(IUT)_G$ — înălțimea globală a unității de transfer, raportată la faza gazoasă;
- $(IUT)_L$ — înălțimea globală a unității de transfer, raportată la faza lichidă.

Pentru soluții sau gaze concentrate, Colburn a dedus ecuația:

$$(NUT)_G = \int_{(y-y^*)_2}^{(y-y^*)_1} \frac{dy}{y-y^*} \frac{(1-y)_m}{1-y} \quad (26.85)$$

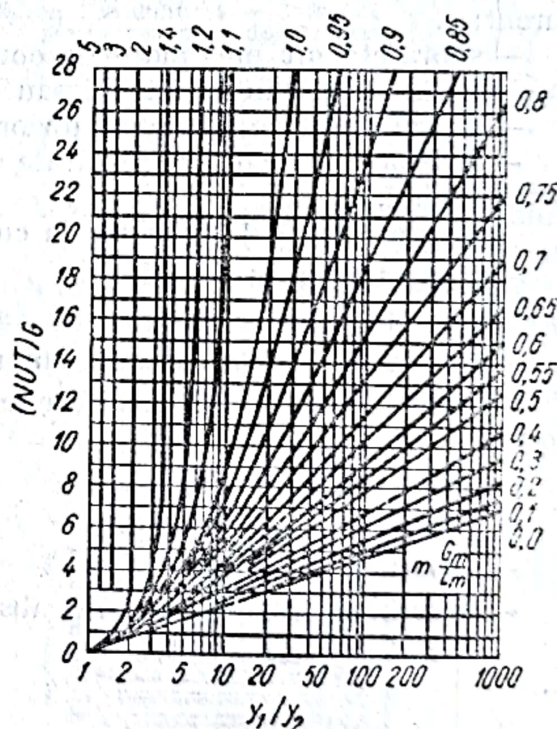


Fig. 26.8. Determinarea numărului unităților de transfer $(NUT)_G$.

în care:

$$(1-y)_m = \frac{y_1 - y_2}{\ln \frac{1-y_1}{1-y_2}} \quad (26.86)$$

este media logaritmică între $(1-y_1)$ și $(1-y_2)$.

Cînd linia de operație este o dreaptă, cu panta m ,

$$y = mx \quad (26.87)$$

ecuația (26.85) devine:

$$(NUT)_G = \frac{1}{1 - m \frac{G_m}{L_m}} \ln \left[\left(1 - m \frac{G_m}{L_m} \right) \frac{y_1}{y_2} + m \frac{G_m}{L_m} \right] \quad (26.88)$$

care se calculează ușor cu ajutorul diagramei din fig. 26.8, întocmită de *Colburn*, în funcție de y_1/y_2 și de parametrul mG_m/L_m . Diagrama servește pentru determinarea înălțimii coloanei când se cunoaște $(IUT)_G$ din alte coloane care funcționează în condiții apropiate. Valorile, convenabile din punct de vedere economic, pentru parametrul mG_m/L_m sînt cuprinse între 0,5 și 0,8.

26.4. Absorbere

Utilajele pentru absorbție — absorberele — sînt aparate (staționare) sau mașini (cu piese mobile) care trebuie să îndeplinească următoarele condiții necesare sau avantajoase procesului de absorbție:

- conducerea adecvată a gazului și lichidului, de preferință în contracurent;

- suprafață cît mai mare de contact între gaz și lichid prin divizarea fluidului în filme subțiri, stropi sau bule;

- viteze mari ale fluidelor, uneori prin recircularea lor;

- îndepărtarea căldurii rezultate din solvirea gazului sau a reacției dintre gaz și lichid;

- pierdere mică de presiune la curgerea fluidelor;

- consum mic de energie;

- eficacitate mare, cost redus, funcționare sigură;

- rezistență la agresivitatea chimică a fluidelor.

În mod convențional, absorberele pot fi clasificate în următoarele categorii:

- absorbere de suprafață;

- absorbere prin barbotare;

- absorbere cu umplutură;

- absorbere prin pulverizarea absorbantului;

- absorbere diverse.

26.4.1. Absorbere de suprafață

Aparatele cele mai reprezentative din această categorie sînt turilele (fig. 26.9 a) și vasele *Celarius* (fig. 26.9 b) din gresie, folosite în trecut pentru absorbția acidului clorhidric în apă; acum ele au numai interes istoric. Gazul este condus în contracurent cu lichidul care curge cu viteză mică în lungul instalației formate din multe unități montate în serie și în paralel. Suprafața mare de contact cu aerul exterior este necesară pentru eliminarea căldurii de absorbție. Pragul vaselor *Celarius* servește pentru dirijarea lichidului înăuntrul celulelor.

Aparatele mai moderne din această categorie sînt serpentinele și aparatele cilindrice sau tubulare cu film descendent, construite din materiale rezistente la coroziune: gresie, porțelan, cuarț sau grafit. Răcirea se face cu apă prin stropire din exterior sau prin circulația apei în spațiul intertubular.

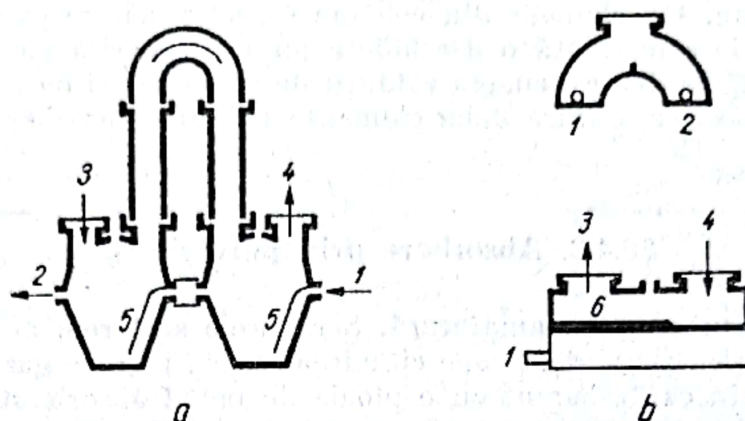


Fig. 26.9. Turile (a) și vase Celarius (b):

1 — intrarea lichidului; 2 — ieșirea lichidului; 3 — intrarea gazului; 4 — ieșirea gazului; 5 — perete sau prag despărțitor pentru dirijarea lichidului; 6 — prag.

26.4.2. Absorbere prin barbotare

În aceste absorbere, gazul divizat în bule cît mai mici trece prin lichidul absorbant. Absorbția se face la interfața dintre bulă și lichid. Divizarea curentului de gaz se face trecînd gazul prin țevi găurite, plăci perforate, plăci poroase, straturi granulare, corpuri de umplere sau prin dispozitive mecanice de dispersare.

Aparatele cele mai simple din această categorie sînt construite după modelul vaselor spălătoare de laborator.

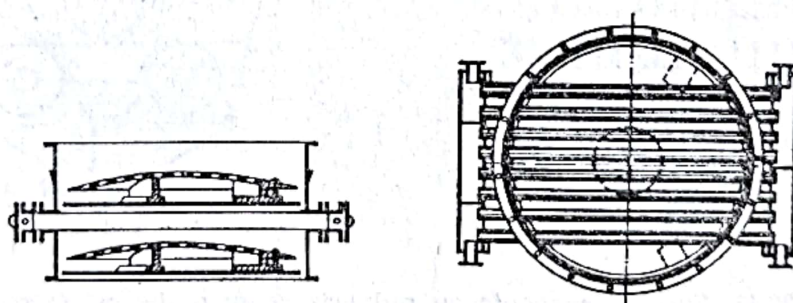


Fig. 26.10. Porțiuni din coloana de carbonatare.

Eficacitatea absorbției se mărește asociind barbotarea cu agitarea energetică. Coeficientul de absorbție crește aproximativ proporțional cu puterea agitatorului raportată la unitatea de volum și cu $w_g^{0,07}$, în care w_g este viteza gazului rezultată din împărțirea debitului de gaz la secțiunea recipientului în care se face agitarea. Agitatoarele cele mai eficace sînt agitatoarele turbină, agitatoarele Dreika și turbodispersoarele (v. cap. 8, vol. I).

Coloanele de absorbție cu talere lucrează tot prin barbotarea gazului divizat prin site sau de către crestele clopotelor, în lichidul absorbant. Construcția lor este asemănătoare cu cea a coloanelor de rectificare cu talere (v. cap. 27). În fig. 26.10 este arătată o porțiune din coloana de carbonatare (cu CO_2) a soluției amoniacale de clorură de sodiu pentru obținerea bicarbonatului de sodiu. Un element din coloana de carbonatare este un cilindru, în fundul căruia este tăiată o deschidere mare, acoperită cu un clopot din tablă perforată. Pentru evacuarea căldurii de absorbție și de reacție (chemosorbție) se intercalează între două elemente cilindrice un dispozitiv tubular de răcire.

26.4.3. Absorbere prin pulverizare

26.4.3.1. Scrubere fără umplutură. Scruberele sînt cele mai simple aparate de absorbție. Ele sînt coloane cilindrice goale, pe care gazul le parcurge de jos în sus, în contracurent cu o ploaie de lichid absorbant; de obicei, o fracțiune din lichid este recirculată. Scruberele sînt folosite mai mult pentru absorbția gazelor cu rezistență mică în filmul de lichid, adică a gazelor ușor solubile. Capacitatea de absorbție a unui scruber este condiționată de repartizarea uniformă a picăturilor de absorbant în secțiunea coloanei și de finețea picăturilor. Pentru separarea picăturilor antrenate de gaz este necesar ca gazul să străbată un strat de umplutură înainte de ieșire.

26.4.3.2. Scrubere mecanice. Pentru intensificarea contactului dintre gaz și lichid au fost construite scrubere mecanice, în care dispozitive mecanice

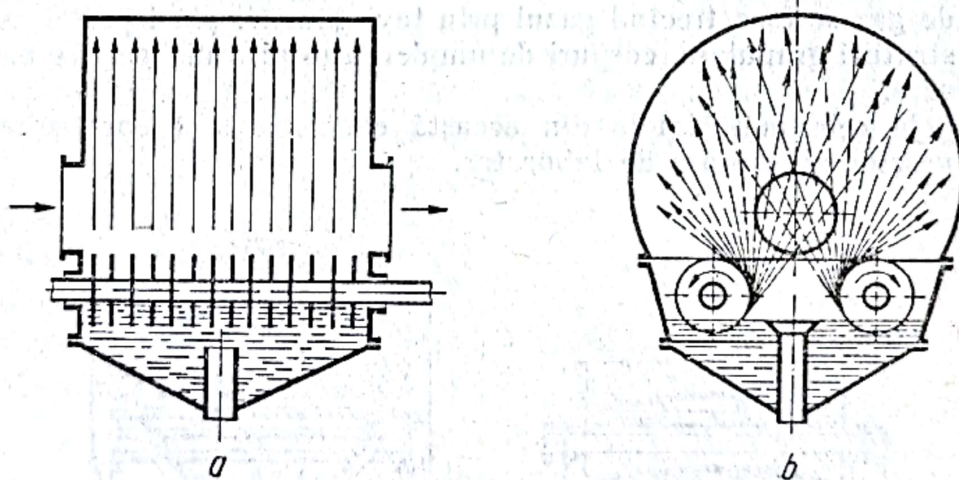


Fig. 26.11. Scruber mecanic cu pulverizare prin discuri (Ströder):
a — secțiune longitudinală; b — secțiune transversală.

produc o pulverizare intensă a lichidului absorbant sau circuite interne de lichid.

În fig. 26.11 este prezentată schița unui scruber mecanic format dintr-o cameră în care se învîrtesc, în sens opus, doi arbori cu discuri afundate parțial în lichidul absorbant. Prin rotire, discurile produc o pulverizare fină a lichidului prin care gazul trece paralel cu cei doi arbori. În tabelul 26.4 sînt

date caracteristicile principale ale aparatului folosit pentru absorbția tri-oxidului de sulf din aer.

Aparatul din fig. 26.12 realizează absorbția în mai multe etaje. Fiecare etaj este format din câte două cuve cu fundul perforat, prin care lichidul curge în lungul coloanei, și dintr-un rotor tronconic cu mai mulți pereți

Tabelul 26.4

Caracteristicile scrubberului cu
discuri rotative
(absorbția SO_2 din aer)

Turația discurilor	500	rot/min
Numărul discurilor	2×11	—
Diametrul discurilor	500	mm
Lungimea scrube- rului	2 100	mm
Puterea motorului	4	kW
Debitul gazului	8 000	m ³ /zi
Pierdere de pre- siune	50	Pa

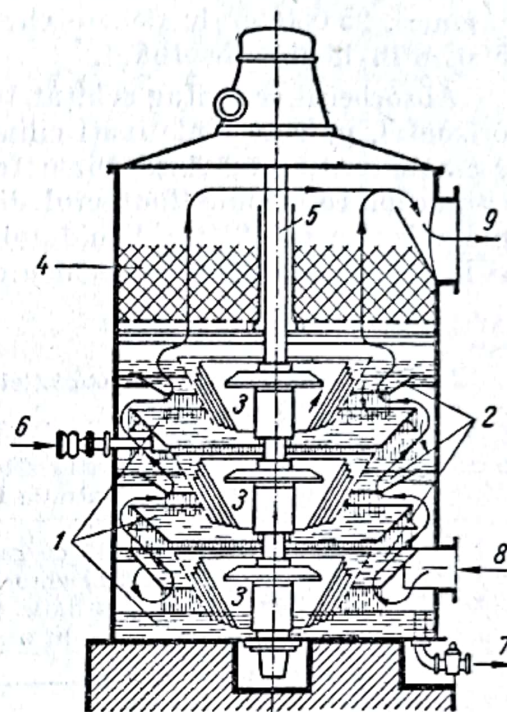


Fig. 26.12. Absorber mecanic (Feld) cu circuite interioare de lichid:

1 — cuvă inferioară; 2 — cuvă superioară; 3 — rotor tronconic cu pereți multipli; 4 — strat de umplură pentru separarea lichidului antrenat de gaz; 5 — arborele rotoarelor; 6 — intrarea lichidului; 7 — ieșirea lichidului; 8 — intrarea gazului; 9 — ieșirea gazului.

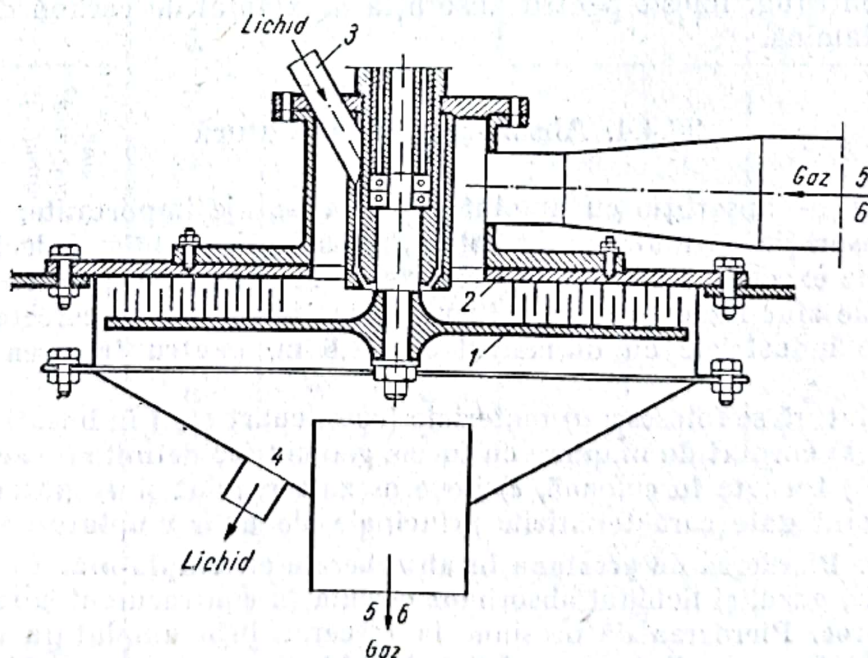


Fig. 26.13. Absorber centrifug:

1 — rotor; 2 — stator; 3 — intrarea lichidului absorbant; 4 — ieșirea lichidului absorbant; 5 — intrarea (echicurent) sau ieșirea (contracurent) a gazului; 6 — ieșirea (echicurent) sau intrarea (contracurent) a gazului.

coaxiali, rotit de un arbore comun pentru toate etajele. Rotorul tronconic realizează circuitele interioare de lichid în fiecare etaj, ridicînd lichidul din cuva inferioară pe cea superioară ale fiecărui etaj. Gazul parcurge aparatul de jos în sus pe drumul arătat de săgeți, prin ploaia abundentă de lichid absorbant.

Un aparat cu diametrul de 4 m și înălțimea de 13 m, cu 10 etaje, poate prelucra 25 000 m³/h; fiecare circuit interior de lichid are un debit de peste 500 m³/h lichid absorbant.

Absorberul centrifug schițat în fig. 26.13 este format dintr-un rotor plan, orizontal, pe care sînt fixați cilindri coaxiali cu înălțimea mică, și un stator asemănător, avînd însă diametrele cilindrilor intermediare între cele ale cilindrilor rotorului. Contactul dintre gaz și lichidul absorbant se face prin pulverizarea repetată a lichidului de către crestele pereților rotorului. Gazul și lichidul pot circula în echicurent sau în contracurent.

Tabelul 26.5

Caracteristicile absorberului centrifug

Diametrul rotorului	500	mm
Concentrația CO ₂ în aer	aprox. 16	%
Debitul de gaz	30–150	m ³ /h
Debitul absorbant.	320	l/h
Concentrația finală a CO ₂ în aer	2–9	%

În tabelul 26.5 sînt date — ca exemplu — cîteva caracteristici ale unui absorber centrifug, folosit pentru absorbția dioxidului de carbon din aer în monoetanolină.

26.4.4. Absorbere cu umplutură

Coloanele de absorbție cu umplutură au avantaje importante: suprafață mare de absorbție pe unitatea de volum, construcție simplă și deci posibilitatea de a le executa din materiale rezistente la coroziune, pierdere mică de presiune. Ele sînt indicate pentru lucrări experimentale (de cercetare), pentru coloane industriale cu diametrul sub 1,8 m, pentru tratarea fluidelor corosive.

Ca umplutură se folosesc: *a*) materiale (cocs, cuarț etc.) în bucăți de formă neregulată, *b*) corpuri de umplere cu forme geometrice definite (inele *Raschig*, șei *Berl* etc.) turnate în coloană, *c*) inele așezate regulat și *d*) grătare. În tabelul 26.6 sînt date caracteristicile principale ale unor umpluturi.

26.4.4.1. Pierderea de presiune în absorberele cu umplutură. În coloanele de absorbție, gazul și lichidul absorbant circulă în contracurent și se influențează reciproc. Pierderea de presiune la trecerea prin umplutura udată rezultă din: α) frecarea dintre gaz și lichid și β) din antrenarea lichidului. La viteze mici ale gazului, primul efect este predominant.

Aspectele legate de pierderea de presiune în coloanele cu umplutură prin care trec în contracurent două fluide au fost examinate în cap. 8, vol. I.

Caracteristicile principale ale umpluturilor
(După Morris și Jackson, Absorption towers, London Butterworths, 1955)

Nr.	Felul umpluturii	Material	Umplutura		Numărul bucăților pe m ²	Frația de goluri ε	Aria pe unitatea de volum σ m ² /m ³	Factorul filmului de gaz, R_g	Factorul filmului de lichid, R_l	Viteza optimă a gazului, m/s
			diametrul, înălțimea, mm	grosimea, mm						
1	Materiale fără formă definită	Cocs	75 25-50 25		— — —	0,50 0,40 0,45	49 115 131	2,5* 2,1 2,5*	0,45* 0,55* 0,58	0,55-0,93 0,27 0,15-0,27
2										
3										
4		Cuarț	50 12-30		— —	0,46 0,40	62,5 144	2,7 2,2	0,50* 0,55*	0,52-0,61 0,33
5										
6										
7	Inele turnate neregulat în coloană	Metal	50 25 12	1,5 1,5 0,8	6 180 47 600 370 000	0,92 0,86 0,87	98,5 194 377	3,3 3,0* 3,1	0,67 0,90* 0,88	0,73-0,91 0,58-0,70 0,30
8										
9										
10		Ceramide	75 50 50 38 25 18 12	10,0 6,0 5,0 5,0 2,5 2,5 1,5	1 840 5 820 6 000 14 100 46 000 106 000 370 000	0,72 0,74 0,79 0,73 0,80 0,74 0,73	65,5 92 95 125 184 236 377	2,5 2,7 2,8 2,7* 2,7 2,7* 2,7*	0,60* 0,65* 0,67 0,75* 0,88 0,88* 0,88*	0,67-1,25 0,55-0,85 0,73-0,92 0,52-0,79 0,37-0,60 — 0,20
11										
12										
13										
14										
15										
16		Carbon	50 25 12	6,0 5,0 1,5	5 820 44 000 370 000	0,74 0,66 0,73	92 170 377	2,7* 2,7* 2,7*	0,65* 0,88 0,88*	0,85 0,46 0,20
17										
18										
19	Inele așezate regulat	Ceramide	100 75 75 50 50	10,0 10,0 6,0 6,0 5,0	950 2 300 2 300 7 400 7 400	0,7 0,66 0,76 0,67 0,72	62,5 82 82 118 118	1,4* 1,4 1,4* 1,4* 1,4*	0,60* 0,68 0,68 0,70* 0,70*	1,9-2,4 1,1-1,5 1,7 0,88 0,88
20										
21										
22										
23										

* Valori apreciate

Pentru aplicațiile coloanelor cu umplutură interesează în special: a) pierderea de presiune în domeniul de sub punctul de încărcare; b) determinarea punctului de înecare și c) regimul optim de funcționare al coloanei,

a) *Pierderea de presiune în domeniul de sub punctul de încărcare.* În cap. 8.3.13.3, c, vol. I a fost arătată metoda generală pentru determinarea pierderii de presiune într-un strat granular sau de umplutură, parcurs în contracurent de două fluide.

O altă metodă, mai expeditivă, este metoda *Morris și Jackson*. Pierderea de presiune este dată de ecuațiile:

$$\Delta P = 0,168 N \rho w_f I \quad (26.89)$$

sau

$$\Delta P = 1,39 \cdot 10^{-7} \frac{NI}{\rho} Q^2 \quad (26.90)$$

în care:

ΔP este pierderea de presiune în coloană, kgf/m²;

N — coeficient rezultat din fig. 26.14, în funcție de B , adimensional;

B — debitul specific de udare (raportat la aria pe unitatea de volum), egal cu Q_a/σ ;

Q_a — debitul lichidului absorbant pe unitatea de arie (a secțiunii coloanei), m³/(m²·h);

σ — aria specifică a umpluturii, m²/m³;

ρ — densitatea lichidului, kg/m³;

Q — debitul specific al gazului (raportat la coloana goală), m³/(m²·h);

w_f — viteza fictivă a gazului, egală cu raportul dintre debitul gazului și aria secțiunii coloanei, m/s;

I — înălțimea stratului de umplutură, m.

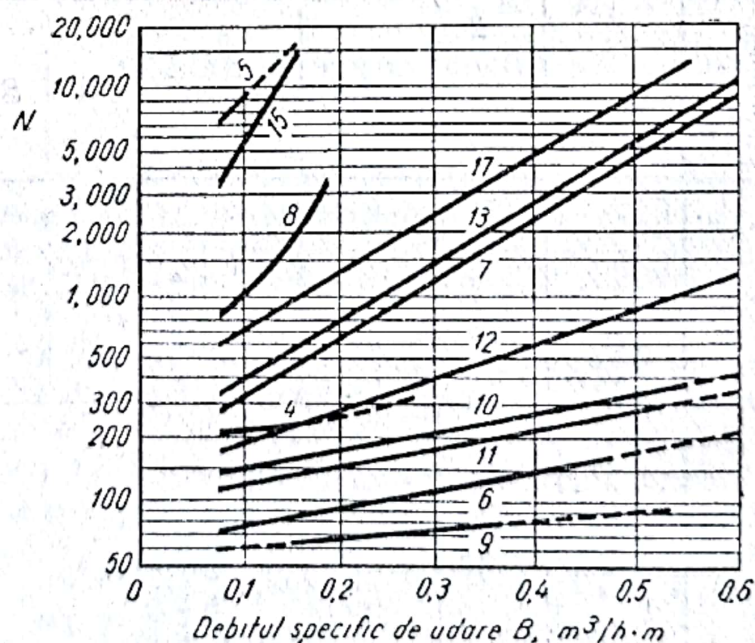


Fig. 26.14. Coeficientul N pentru câteva umpluturi (cifrele liniilor corespund la câteva din umpluturile din tabelul 26.6).

b) *Determinarea punctului de înecare.* Hoffing și Lockhardt [6] au găsit o relație univocă între raportul dintre vitezele sau debitele specifice ale celor două fluide și o funcție:

$$f(R) = \left(\frac{w_g^2 \sigma}{g} \right)^{0,55} \left(\frac{w_l^2 \sigma}{g} \right)^{-0,06} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0,03} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_l} \right)^{0,50} \left(\frac{w_l \rho_l}{\eta_l \sigma} \right)^{-0,10} \left(\frac{w_g \rho_g}{\eta_g \sigma} \right)^{-0,08} \varepsilon^{0,805}$$

conținând numărul lui Reynolds și numărul lui Froude pentru cele două faze și alte câteva rapoarte adimensionale.

Introducând unele simplificări, funcția $f(R)$ este adusă la forma:

$$f(R) = 3,89 \cdot 10^{-5} \frac{w_l \rho_l^{0,10} \rho_g^{0,22} \eta_l^{0,10} \eta_g^{0,08}}{w_g^{0,20} \Delta \rho^{0,50}} \left(\frac{\sigma}{\varepsilon^{1,2}} \right)^{0,67} \quad (26.91)$$

în care:

- w este viteza fictivă sau debitul specific, m/h;
- ρ — densitatea, g/cm³;
- $\Delta \rho$ — diferența dintre densități ($\rho_l - \rho_g$), g/cm³;
- η — viscozitatea, în cP;
- σ — aria specifică a umpluturii, m²/m³;
- ε — fracția de goluri, nedimensională;
- R — raportul vitezelor ($R = w_g/w_l$) sau raportul debitelor specifice ale fluidelor.

Indicii l și g se referă la lichid și la gaz.

Valorile funcției $f(R)$ din ecuația (26.91) reprezintă ordonatele diagramei din fig. 26.15.

c) *Regimul optim de funcționare al coloanei.* Cu cât vitezele (sau debitele) fluidelor sînt mai mari, cu atît crește valoarea coeficientului de absorbție și, prin aceasta, eficacitatea coloanei. Totuși, trebuie să se lucreze sub punctul de încărcare. Punctul de încărcare este, de cele mai multe ori, greu de determinat, din cauză că schimbarea de direcție (punctul x din fig. 8.33, vol. I) apare racordată printr-o curbă; încercările de corelare pentru punctul de încărcare nu au dus la rezultate utile. De aceea se lucrează, de preferință, pe baza punctului de înecare și luînd apoi ca viteză optimă 50—70% din viteza de înecare.

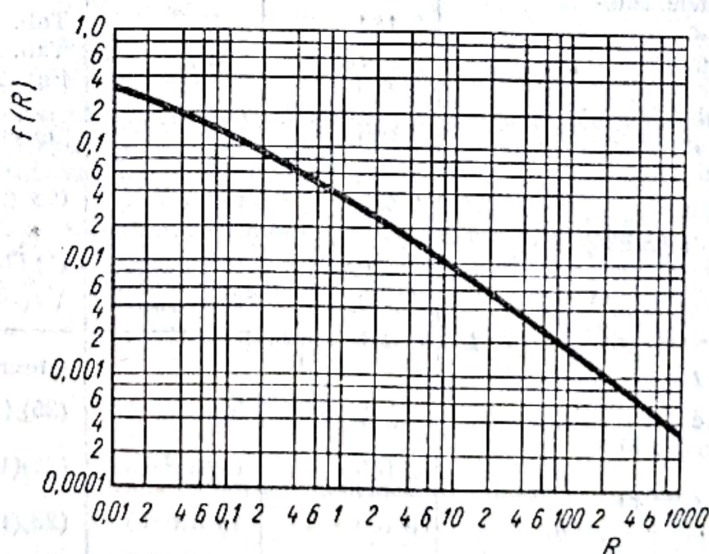


Fig. 26.15. Determinarea punctului de înecare.

Exemplu. Să se dimensioneze o coloană de absorbție cu umplutură pentru absorbția în apă a amoniacului dintr-un amestec de amoniac și aer. Datele cunoscute sînt indicate în rîndurile 1—7 din tabelul următor:

1	Date			
2	Debitul gazului, la 20°C	100	m ³ /h	Data
3	Concentrația amoniacului în gaz, la intrare	7,0	% vol.	Data
4	Concentrația amoniacului în gaz, la ieșire	0,3	% vol.	Data
5	Concentrația amoniacului în soluție, la ieșire	14	g/l	Data
6	idem	0,824	kmol/m ³	(4)/17
7	Temperatura medie în coloană	20	°C	Data
8	Debitul apei			Observația 1
9	Debitul amoniacului în gaz, la intrare	0,291	kmol/h	Observația 2
10	idem	4,95	kg/h	(7)/17
11	Debitul aerului	93	m ³ /h	(1)-(1) (2)/100
12	Debitul amoniacului în gaz, la ieșire	0,28	m ³ /h	(3)(9)/[100-(3)]
13	idem	0,0116	kmol/h	(10)273/(293·22,4)
14	idem	0,198	kg/h	(11)17
15	Debitul amoniacului absorbit în coloană	4,75	kg/h	(8)-(12)
16	Debitul apei	339	kg/h	(13)1 000/(4)
17	Diametrul coloanei			Observația 3
18	Raportul vitezelor = raportul debitelor $R = w_g/w_l$	295	—	1 000(1)/(14)
19	Densitatea lichidului ρ_l	1,0	g/cm ³	
20	Densitatea gazului ρ_g	0,0012	g/cm ³	
21	Diferența densităților $\Delta\rho$	1,0	g/cm ³	
22	Viscozitatea lichidului η_l	1,0	cP	
23	Viscozitatea gazului η_g	0,018	cP	
24	Aria specifică a umpluturii (inele Raschig 25 mm) σ	184	m ² /m ³	Tab. 26.6
25	Fracția de goluri ϵ	0,8	—	Tab. 26.6
26	f(R)	$8 \cdot 10^{-4}$	—	Fig. 26.15
27	Viteza gazului la punctul de înecare w_g	5 170	m/h	Observația 3
28	Viteza gazului la regimul optim w'_g	2 585	m/h	0,5 (24)
29	Aria secțiunii transversale a coloanei A	0,0387	m ²	(1)/(25)
30	Diametrul coloanei D	0,225	m	$\sqrt{4(26)/\pi}$
31	Coeficientul total de absorbție			Observația 4
32	Viteza lichidului w_l	8,76	m/h	(25)/(15)
33	Debitul specific al gazului q_g	3 100	kg/(m ² ·h)	(25)(17)1 000
34	Debitul specific al lichidului q_l	8 760	kg/(m ² ·h)	(28)(16)1 000

31	Coefficientul total de absorbție, raportat la gaz K_g	1,67	kmol/ (m ² · h · atm)	ec. (26.41)
<i>Înălțimea stratului de umplutură</i>				
32	Presiunea amoniacului în gaz, la intrare $p_{g,1}$	0,07	atm	Observația 5 (2)/100
33	Presiunea amoniacului în soluție, la ieșire $p_{l,1}$	0,018	atm	Tabele
34	Diferența presiunilor la capătul interior Δp_1	0,052	atm	(32)-(33)
35	Presiunea amoniacului în gaz, la ieșire $p_{g,2}$	0,003	atm	(3)/100
36	Presiunea amoniacului în soluție, la intrare $p_{l,2}$	0	atm	—
37	Diferența presiunilor la capătul superior Δp_2	0,003	atm	(35)-(36)
38	Media logaritmică a diferențelor de presiune $(\Delta p)_m$	0,0173	atm	ec. (26.94)
39	Aria umpluturii S	9,7		ec. (26.95)
40	Volumul umpluturii V	0,0527	m ³	(39)/(21)
41	Înălțimea umpluturii I	1,36	m	(40)/(26)
<i>Înălțimea unității de transfer (raportată la gaz)</i>				
42	Numărul unităților de transfer $(NUT)_g$	3,87	—	Observația 6 ec. (26.96)
43	Înălțimea unității de transfer $(IUT)_g$	0,352	m	(41)/(42)

Observația 1. Debitul apei se deduce dintr-un bilanț de materiale pe baza debitelor și concentrațiilor cunoscute.

Observația 2. Debitul amoniacului în gaz, la intrarea în coloană, rezultă din relația:

$$G_{NH_3} = \frac{7}{100} \cdot 100 \cdot \frac{273}{273+20} \cdot \frac{1}{22,4} = 0,291 \text{ kmol/h}$$

Observația 3. Diametrul coloanei se calculează punind condiția regimului optim de funcționare. Se calculează viteza gazului la punctul de inecare, cu ajutorul metodei descrise la pag. 59 și apoi se trece la regimul optim, dimensionind diametrul coloanei la 0,5–0,7 din viteza de inecare.

Observația 4. Coeficientul total de absorbție se calculează cu ecuația (26.41).

Observația 5. Pentru fluidele diluate — așa cum sînt cele din acest exemplu — se poate considera că linia de echilibru este dreaptă și că ecuația (26.90) se poate scrie:

$$n_A = G_m \Delta y = K_g S (\Delta y)_m \quad (26.92)$$

sau

$$n_A = p K_g S (\Delta p)_m \quad (26.93)$$

în care

$$(\Delta p)_m = \frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\ln \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}} \quad (26.94)$$

Δp_1 și Δp_2 fiind diferențele dintre presiunile amoniacului în gaz (presiuni parțiale) și în lichid (presiuni de vapori), la cele două capete ale coloanei.

Aria umpluturii rezultă din ecuația (26.93):

$$S = \frac{n_A}{p K_g (\Delta p)_m} = \frac{4,75/17}{1 \cdot 1,67 \cdot 0,0173} = 9,7 \text{ m}^2 \quad (26.95)$$

Observația 6. Numărul unităților de transfer este dat de ecuația (25.77) care se poate scrie, pentru soluții diluate, și în forma:

$$(NUT)_g = \frac{p_{g,1} - p_{g,2}}{(\Delta p)_m} = \frac{0,07 - 0,103}{0,0173} = 3,87 \quad (26.96)$$

26.4.4.2. Distribuția lichidului. Buna funcționare a coloanelor cu umplutură depinde mult de repartizarea uniformă a lichidului în stratul de umplutură; neirigarea uniformă a întregii umpluturi, formarea de canale în interiorul umpluturii, curgerea preferențială a lichidului în apropierea peretelui sint cauzele principale care micșorează producția coloanei ca urmare a distribuției defectuoase (maldistribuției) de lichid absorbant.

Debitul minim de lichid pentru ca întreaga suprafață a umpluturii să fie umezită este de 80 l/h pe metrul de periferie. Noțiunea de periferie corespunde aici la aria totală a umpluturii, în metri pătrați, pe metrul de înălțime. Scăderea debitului sub această valoare minimă coboară repede eficacitatea umpluturii.

Umplutura turnată (neasezată regulat) are un efect de uniformizare a distribuției lichidului în secțiunea coloanei. Valoarea acestui efect depinde de forma umpluturii și de materialul din care este confecționată.

Efectul dezavantajos al peretelui descrește cu cât raportul d/D dintre diametrul nominal al corpurilor de umplere și diametrul coloanei este mai mic; este contraindicat să se folosească corpuri cu diametrul mai mare decît $1/8$ din diametrul coloanei și se recomandă ca acest raport să fie sub $1/10$.

26.4.4.3. Instalația de absorbție și desorbție. În fig. 26.16 este schițată o instalație de absorbție asociată cu o instalație de desorbție, în care lichidul absorbant este recuperat pentru a fi recirculat.

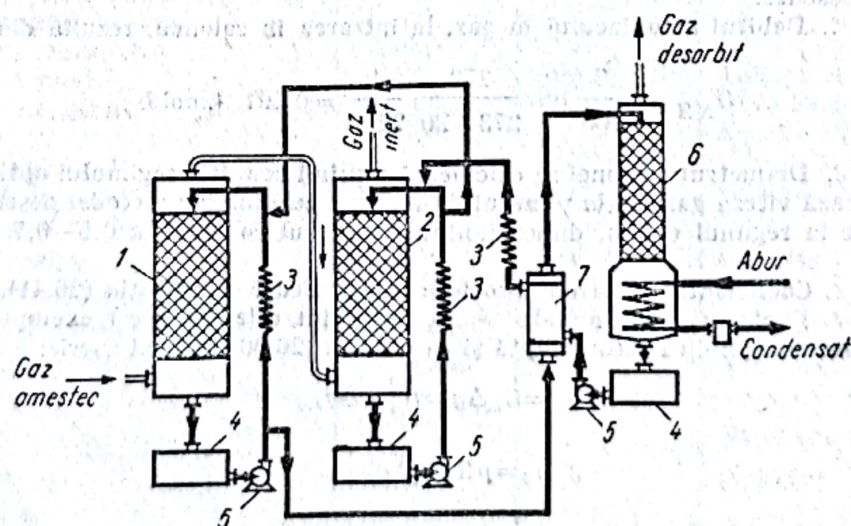


Fig. 26.16. Instalație de absorbție și desorbție:

1 — coloană de absorbție; 2 — separator de picături; 3 — răcitoare; 4 — rezervoare; 5 — pompe; 6 — coloană de desorbție; 7 — schimbător de căldură.

26.5. Chemosorbția

În numeroase aplicații industriale, absorbția este însoțită de o reacție chimică: gazul reacționează cu lichidul absorbant dând o substanță mai mult sau mai puțin stabilă, care rămâne în soluție sau se precipită. Reacția poate fi practic instantanee sau lentă; în primul caz, gazul absorbit nu există în lichid decât sub formă de compus.

Exemple de chemosorbție:

- absorbția anhidridei sulfurice în acid sulfuric diluat, cu producere de acid sulfuric;
- absorbția dioxidului de carbon în soluție de hidroxid de sodiu, cu producere de bicarbonat de sodiu;
- absorbția dioxidului de carbon în etanolamină, cu producerea unui produs instabil.
- absorbția oxizilor de azot în apă, cu formare de acid azotic;
- absorbția dioxidului de carbon în hidroxid de calciu, cu formare de carbonat de calciu (precipitat).

În fig. 26.17 a, este arătată variația concentrației componentului A absorbit — fără reacție chimică — într-un lichid în care el este solubil. În faza gazoasă, componentul A are presiunea parțială $p_{A,g}$ corespunzând — după legea lui Henry — la concentrația $C_{A,g} = p_{A,g}/H$, unde H este constanta lui Henry. Această concentrație se menține în gaz, până la filmul gazos în care concentrația scade liniar până la $C_{A,i}$. În filmul lichid, concentrația scade, în continuare, de la concentrația $C_{A,i}$ la concentrația $C_{A,l}$ care rămâne constantă în tot restul fazei lichide.

În fig. 26.17 b este reprezentată variația concentrației componentului A într-o absorbție însoțită de reacție chimică cu lichidul C sau cu o altă substanță C dizolvată în lichid. Pe figură este arătată și variația concentrației componentului C din lichid și a compusului AC format ca produs al reacției. În faza gazoasă, condițiile rămân identice cu cele din cazul precedent, dar cu

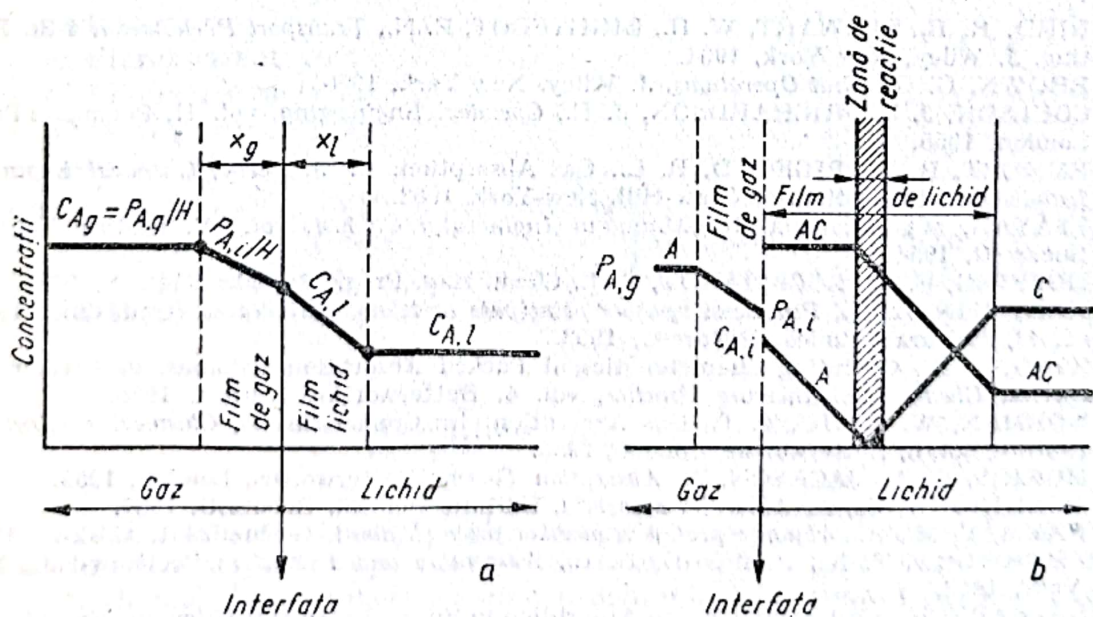


Fig. 26.17. Variația concentrațiilor în absorbție:

a — absorbție fără reacție chimică; b — chemosorbție.

valori ale lui C_A , care corespund echilibrului dintre gaz și compusul AC sau dintre gaz și soluția compusului AC. În primul moment al absorbției, componentul A trece imediat în compusul AC și concentrația lui A la interfață este nulă; pe măsură ce noi cantități de A pătrund în lichid, un strat tot mai gros de lângă interfață se epuizează în reactantul C și componentul A trebuie să difuzeze mai departe pentru a găsi substanța C cu care să reacționeze; frontul de reacție (paralel cu interfața) se deplasează către interiorul lichidului. În același timp are loc și difuziunea produsului AC al reacției, către interiorul lichidului, și, de asemenea, difuziunea substanței C către interfață. După un interval de regim tranzitoriu se stabilește regimul staționar, permanent, reprezentat în figură, și frontul de reacție se fixează la o anumită distanță de interfață.

Modul cum decurge chemosorbția este mult influențat de valoarea constantei de viteză k_r a reacției $A + C = AC$:

- pentru reacții foarte lente, chemosorbția se apropie de condițiile absorbției fără reacție chimică;
- pentru valori intermediare ale lui k_r , procesul este determinat de viteza reacției;
- pentru reacții foarte rapide, procesul este determinat de difuziunea substanței C.

Teoria chemosorbției nu a ajuns încă la ecuații și metode pentru dimensionarea instalațiilor. Încercările se fac pe instalații pilot de dimensiuni mari; pentru date preliminare, de orientare, se recomandă folosirea coloanei cu discuri (fig. 26.1 b).

BIBLIOGRAFIE

1. BIRD, R. B., STEWART, W. R., LIGHTFOOT, E. N., *Transport Phenomena*, 4-th. Printing. J. Wiley, New York, 1964.
2. BROWN, G. G., *Unit Operations*, J. Wiley, New York, 1950.
3. COULSON, J. M., RICHARDSON, J. E., *Chemical Engineering*, vol. II, Pergamon Press, London, 1955.
4. EMMERT, R. E., PIGFORD, R. L., Gas Absorption. In: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, 4-th Edition. McGraw-Hill, New-York, 1963.
5. ESAYAN, M., Absorbția. În: *Manualul Inginerului Chimist*, vol. IV. Editura Tehnică, București, 1954.
6. HOFFING, E. H., LOCKHARDT, F. J., Chem. Eng. Progr. 50, 94 (1954).
7. KASATKIN, A. G., *Procese și aparate principale în tehnologia chimică* (trad. din l. rusă), ed. II, Editura Tehnică, București, 1953.
8. KING, P. J., Operating Characteristics of Packed Absorption Columns. In: Cremer and Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 6. Butterworths, London, 1958.
9. NORMAN, W. S., HU, T. T., Gas Absorption. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 6, Butterworths, London, 1958.
10. MORRIS, G. A., JACKSON, J., *Absorption Towers*, Butterworths, London, 1953.
11. POLIHRONIADÉ, A. *Absorbția-adsorbția*, Editura Tehnică, București, 1967.
12. RAMM, V. M., *Absorbție profesii himiceskoi promislennosti*. Goshimizdat, Moskva, 1951.
13. SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., *Absorption and Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1952.
14. SIGWART, K., Gastrennung durch Absorption in Flüssigkeiten. În: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1 Bd. Urban und Schwarzenberg, München, 1951.
15. TREYBAL, E. R., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

Distilarea și rectificarea

Distilarea este operația de separare a componentelor unui amestec omogen de lichide, pe baza diferenței de volatilitate a componentelor (v. STAS 2155-54).

Distilarea este o operație dublă, compusă din fierberea parțială a amestecului și condensarea vaporilor.

La *rectificare*, această pereche de operații se repetă de mai multe ori. Separarea este cu atât mai ușoară și mai completă cu cât diferența dintre volatilitățile componentelor este mai mare sau cu cât raportul volatilităților — numit *volatilitate relativă* — este mai depărtat de unitate. Pentru definiția, volatilității și a volatilității relative, v. 27.1.1.1.

Separarea și condițiile separării depind deci de relațiile dintre proprietățile fazei lichide și a fazei de vaporii ale sistemului, adică de echilibrul lichid-vapori al sistemului distilat sau rectificat.

Distilarea se aplică în laborator și în industrie în mai multe variante:

- distilarea simplă;
- distilarea fracționată;
- antrenarea cu vaporii;
- rectificarea;
- distilarea azeotropă;
- distilarea extractivă;
- distilarea adsorbativă;
- distilarea moleculară.

Dintre numeroasele aplicații ale distilării, în variantele enumerate mai sus, se menționează: obținerea fracțiunilor (produselor) petroliere din țiței, separarea componentelor din amestecurile lichide organice, separarea aerului (după lichefiere) în oxigen și azot, concentrarea acidului sulfuric ș.a.

27.1. Echilibrul lichid-vapori

Un lichid unar (pur, format dintr-o singură substanță) fierbe la temperatura la care presiunea de vaporii a substanței este egală cu presiunea sub care se face fierberea. Temperatura rămâne neschimbată în timpul fierberii dacă presiunea este menținută constantă; compoziția lichidului și compoziția vaporilor sînt — evident — identice și nu variază în timpul fierberii.

Într-un lichid format din mai multe substanțe (cu mai mulți componenți), fierberea începe când suma presiunilor parțiale ale componentilor este egală cu presiunea sub care se face fierberea. Temperatura se schimbă (crește) în timpul fierberii (sub presiune constantă). Compoziția lichidului este diferită (cu excepția compozițiilor azeotrope, v. 27.1.3) de compoziția vaporilor, aceștia fiind mai bogați în componentul sau componentii mai volatili. Compoziția lichidului și compoziția vaporilor variază în timp, îmbogățindu-se în componentul sau componentii mai greu volatili.

Separările prin distilare se bazează pe diferența de compoziție dintre faza lichidă și faza de vapori în timpul distilării unui amestec lichid, așa cum rezultă din echilibrul fazelor.

27.1.1. Amestecuri ideale, legea lui Raoult

Legea lui Raoult se enunță astfel: presiunea parțială a unui component dintr-un amestec omogen de lichide este egală cu produsul dintre presiunea de vapori a lichidului pur, la temperatura de fierbere a amestecului, și fracția molară a componentului în amestec:

$$p_i = P_i x_i \quad (27.1)$$

unde:

p_i este presiunea parțială a componentului i ;

x_i — fracția molară a componentului i în amestec;

P_i — presiunea de vapori a substanței i în stare pură, la temperatura de fierbere a amestecului.

Amestecurile pentru care legea lui *Raoult* este verificată se numesc amestecuri ideale.

Cu ajutorul legii lui *Dalton* (v. vol. I, 2.5.4.1), care pentru aceste caz se scrie:

$$y_i = \frac{p_i}{p} \quad (27.2)$$

se obține compoziția vaporilor componentului y , ca fracție molară y_i , în funcție de presiunea parțială p_i și de presiunea totală p .

Din ecuațiile (27.1) și (27.2), rezultă:

$$y_i = \frac{P_i}{p} x_i \quad (27.3)$$

care este relația dintre compoziția (fracția molară y_i) a vaporilor și compoziția (fracția molară x_i) a lichidului, la echilibru, într-un amestec ideal.

Pentru un amestec binar, ideal, format din componentul ușor (mai volatil) 1 și componentul greu 2:

$$p_1 = P_1 x_1 \quad (27.4)$$

$$p_2 = P_2 x_2 \quad (27.5)$$

Deoarece într-un amestec binar $x_1 + x_2 = 1$ și $p_1 + p_2 = p$, unde p este presiunea sub care se face fierberea amestecului, se obține prin adunarea ecuațiilor (27.4) și (27.5):

$$p = P_1 x_1 + P_2 (1 - x_1) \quad (27.6)$$

unde:

$$x_1 = \frac{p - p_2}{P_1 - P_2} \quad (27.7)$$

care dă compoziția lichidului fierbind sub presiunea p .

Compoziția vaporilor amestecului binar rezultă din ecuațiile (27.2) și (27.7):

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{P_1}{p} \frac{p - P_1}{P_1 - P_2} \quad (27.8)$$

$$y_2 = 1 - y_1 \quad (27.9)$$

Exemplu. Pentru amestecul benzen-toluen, să se deducă compozițiile lichidului în fierbere și ale vaporilor la diferite temperaturi, sub presiunea de $1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 torr), cunoscând presiunile de vapori ale substanțelor pure la diferite temperaturi.

Tabelul 27.1

Echilibrul lichid-vapori (la $1,013 \cdot 10^5$ Pa) pentru sistemul benzen-toluen

Temperatura t °C	Presiuni de vapori ale compo- nenților				Compoziția fazelor		Volatilitatea relativă α
	Benzen		Toluen		lichid x_1 fr. molară	vapori y_1 fr. molară	
	P_1		P_2				
	10^5 Pa	torr	10^5 Pa	torr			
1	2	3	4	5	6	7	8
70	0,722	542	0,273	205	—	—	2,64
75	0,853	640	0,333	250	—	—	2,56
80	0,997	748	0,392	294	—	—	2,55
80,5	1,013	760	—	—	1,000	1,000	—
85	1,168	876	0,469	252	0,779	0,898	2,49
90	1,350	1 013	0,545	408	0,582	0,775	2,48
95	1,560	1 170	0,641	481	0,405	0,623	2,43
100	1,780	1 335	0,740	555	0,263	0,462	2,41
105	2,042	1 532	0,866	650	0,125	0,251	2,36
110	2,318	1 739	0,996	747	0,013	0,030	2,33
110,6	—	—	1,013	760	0,000	0,000	—
115	2,637	1 978	1,149	862	—	—	2,30
120	2,973	2 230	1,320	990	—	—	2,26

Rezultatele sînt trecute în coloanele 6 și 7 ale tabelului. Calculul se face aplicînd ecuațiile (27.7) și (27.3). De exemplu pentru temperatura de 90°C:

$$x_1 = \frac{p - P_2}{P_1 - P_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 - 0,545 \cdot 10^5}{1,350 \cdot 10^5 - 0,545 \cdot 10^5} = \frac{0,468}{0,805} = 0,581$$

$$y_1 = \frac{P_1}{p} x_1 = \frac{1,350 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \cdot 0,581 = 0,775$$

Valorile lui x_1 și y_1 sînt pozitive și deci reale numai în intervalul cuprins între temperaturile de fierbere ale componentilor puri, sub presiunea dată.

27.1.1.1. Volatilitatea și volatilitatea relativă. Volatilitatea unui component dintr-un amestec este raportul dintre presiunea parțială p_i și fracția molară x_i .

Volatilitatea unei substanțe pure ($x_i=1$ și $p_i=P_i$) este deci egală cu P_i . De asemenea, pentru amestecurile ideale, volatilitatea componentelor este egală cu presiunea de vapori a substanței pure:

$$\frac{p_i}{x_i} = \frac{P_i x_i}{x_i} = P_i \quad (27.10)$$

Volatilitatea relativă α este raportul dintre volatilitățile a doi componente dintr-un amestec. Pentru amestecuri ideale, volatilitatea relativă a doi componente este egală cu raportul dintre presiunile de vapori ale componentelor. Pentru amestecuri binare ideale:

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2} = \frac{y_1}{y_2} \frac{x_2}{x_1} \quad (27.11)$$

În ultima coloană a tabelului 27.1 sînt date volatilitățile relative ale benzenului față de toluen, la diferite temperaturi. La multe amestecuri, volatilitatea relativă variază puțin cu temperatura și, deseori, în problemele curente ale distilării și rectificării, se consideră constantă; pentru studii mai precise, gradul de aproximație al acestei ipoteze trebuie verificat.

27.1.1.2. Relații deduse din legea lui Raoult.

— Din ecuația (27.8) se obține pentru componentul 1 al unui amestec binar:

$$py_1 = P_1 x_1 \quad (27.12)$$

și pentru componentul 2:

$$py_2 = P_2 x_2 \quad (27.13)$$

Prin împărțire rezultă:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1 x_1}{P_2 x_2} \quad (27.14)$$

Pentru un amestec binar ($y_2=1-y_1$ și $x_2=1-x_1$), ecuația (27.14) devine:

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \alpha \frac{x_1}{1-x_1} \quad (27.15)$$

de unde:

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1+(\alpha-1)x_1} \quad (27.16)$$

Această ecuație este cunoscută ca ecuația lui Fenske.

— Notînd cu $n_1''=y_1/y_2$ raportul molar al componentului 1 în vapori și cu $n_1'=x_1/x_2$ raportul molar în lichid, ecuația (27.14) ia forma:

$$n_1'' = \alpha n_1' \quad (27.17)$$

Această ecuație se reprezintă într-o diagramă în coordonate $\lg n_1''$, $\lg n_1'$ printr-o dreaptă cu înclinația de 45° și cu ordonata la origină egală cu $\lg \alpha$.

— Dacă domeniul în care variază y_1 și x_1 este restrîns (de exemplu, distilări într-un interval mic de temperatură), se poate considera, cu aproximație, $P_i = \text{constant}$. Cu această simplificare, rezultă din ecuația (27.3),

$$y_i = k_i x_i \quad (27.18)$$

în care k_i este constanta de echilibru depinzînd de natura componentului i și de presiunea totală sub care fierbe amestecul.

27.1.1.3. Diagrama presiunilor. În diagrama din fig. 27.1 este arătată variația presiunilor parțiale, p_1 , p_2 , și a presiunii totale, p , în funcție de concentrația x_1 , pentru un amestec binar ideal, la temperatură constantă.

Variația presiunii parțiale p_1 este reprezentată — în conformitate cu legea lui Raoult, ecuația (27.2) — de o dreaptă trecând prin originea axelor de coordo-

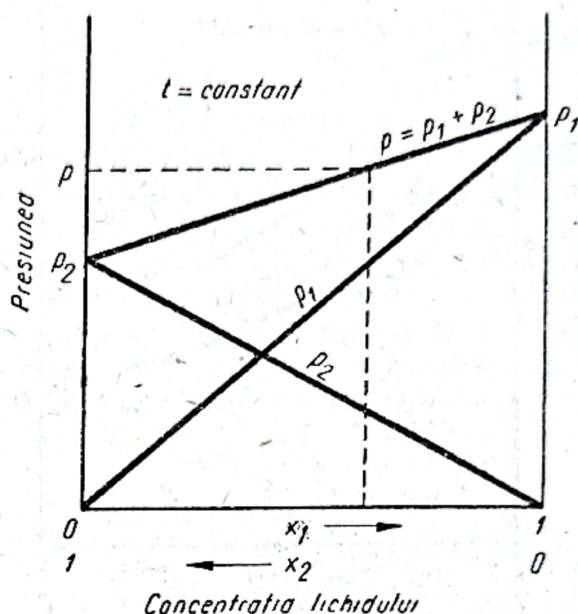


Fig. 27.1. Diagrama presiunilor pentru un amestec binar ideal.

nate și prin punctul $p_1 = P_1$ pentru $x_1 = 1$. Variația presiunii p_2 este, de asemenea, reprezentată de o dreaptă corespunzând ecuației (27.3):

$$p_2 = P_2 x_2 = P_2 (1 - x_1) \quad (27.19)$$

și trecând prin punctul $p_2 = P_2$ pentru $x_2 = 0$ și $p_2 = 0$ pentru $x_1 = 1$. Variația presiunii totale p este dată de linia rezultată din unirea punctului care însumează valorile presiunilor parțiale pentru aceeași valoare a abscisei; această linie este o dreaptă care unește punctul $p = P_2$ pentru $x_1 = 0$ și punctul $p = P_1$ pentru $x_1 = 1$.

Compoziția amestecului care va fierbe la temperatura t sub o presiune oarecare p se găsește determinând abscisa corespunzând ordonatei p a liniei presiunii totale.

27.1.1.4. Diagrama de fierbere. La substanțele pure, temperatura de fierbere sub o anumită presiune este identică cu temperatura de condensare sub aceeași presiune. La amestecurile formate din mai mulți componenți, vaporizarea lichidului cum și condensarea vaporilor variază într-un interval de temperaturi; temperatura de fierbere este considerată temperatura la care începe fierberea (apare prima bulă de vapor) sau când se termină condensarea (întreaga cantitate de vapor a fost condensată), iar temperatura de condensare este temperatura la care se termină fierberea (întreaga cantitate de lichid a fost vaporizată) sau la care începe condensarea (apare prima picătură de condensat).

Diagrama fazelor unui amestec binar lichid, numită diagramă de fierbere, arată variația temperaturii de fierbere în funcție de compoziția x_1 a lichidului și variația temperaturii de condensare în funcție de compoziția y_2 a vaporilor (fig. 27.2).

Cele două curbe se obțin cu ajutorul datelor similare celor din coloanele 1, 6, 7 ale tabelului 27.1 sau din încercări experimentale în care se analizează (de exemplu refractometric sau densimetric) lichidul și vaporii (aceștia după condensare) ai amestecului care fierbe.

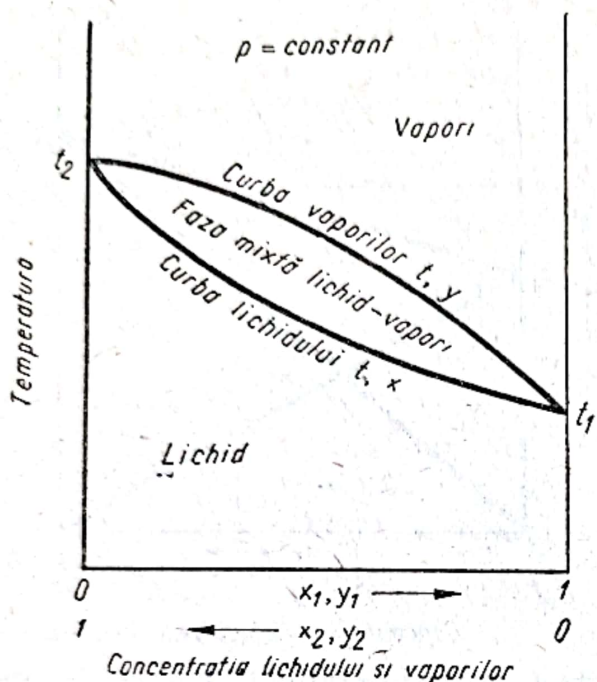


Fig. 27.2. Diagrama de fierbere pentru un amestec binar ideal.

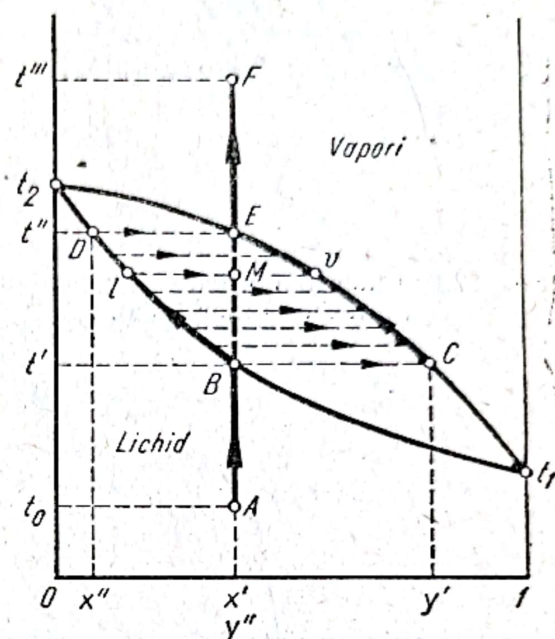


Fig. 27.3. Încălzirea unui amestec binar reprezentată în diagrama de fierbere.

Curbele variază între temperaturile t_1 și t_2 de fierbere ale substanțelor pure. Punctele de pe curbe reprezintă stări de echilibru la fierbere și, respectiv, de condensare. Cele două curbe împart diagrama în trei regiuni: a) regiunea de sub curba de fierbere, reprezentând faza lichidă (lichidul cald, neajuns la temperatura de fierbere), b) regiunea de deasupra curbei de condensare, reprezentând faza vaporilor (în stare supraîncălzită) și c) regiunea dintre curbe, reprezentând faza mixtă (amestec de vapori și lichid).

Echilibrul termodinamic lichid-vapori corespunde pe diagrama de fierbere la două puncte, de coordonate t, x_1 și t, y_1 , situate pe cele două curbe și pe aceeași orizontală.

Încălzind un amestec binar de concentrație $x_1 = x'$, cu temperatura t_0 (punctul A în diagrama din fig. 27.3), lichidul trece prin stările dintre punctele A și B. În punctul B, lichidul a atins temperatura de fierbere t' și începe să emită vapori cu concentrația inițială $y_1 = y'$, a căror stare corespunde punctului C. Deoarece pentru amestecurile ideale $y > x$, lichidul devine mai sărac în component volatil și, rămânând în fierbere, urmează curba de fierbere spre punctul D; în acest timp, starea vaporilor rezultați din lichidul din ce în ce mai sărac în component volatil urmează curba vaporilor de la C spre E. În punctul D, concentrația vaporilor y'' este egală cu concentrația inițială x' , ceea ce înseamnă că întreaga cantitate de lichid a fost vaporizată. Încălzind în continuare, vaporii se supraîncălzesc, după linia EF.

În tot timpul fierberii (între punctele B și E), compoziția globală a sistemului mixt lichid-vapori rămâne constantă (egală cu x' component volatil)

dacă vaporii nu sînt evacuați. Raportul dintre cantitatea de lichid și de vaporii în sistemul mixt este dat de raportul segmentelor dintre punctul (de exemplu M) care reprezintă amestecul mixt și punctele l și v reprezentînd lichidul (L) și vaporii (V) pe curbele de fierbere și de condensare, la aceeași temperatură:

$$\frac{L}{V} = \frac{\overline{Mv}}{\overline{Ml}} \quad (27.20)$$

27.1.1.5. Diagrama de echilibru. Diagrama de echilibru redă relația compoziției vaporilor y_1 în funcție de compoziția x_1 a lichidului (fig. 27.4). Pentru amestecuri ideale, curba redă grafic ecuația lui Fenske (27.16). Axele de coordonate sînt divizate în întreg domeniul concentrațiilor 0—1 (cînd x_1 și y_1 reprezintă fracții molare); uneori axele de coordonate sînt divizate între 0 și 100 pentru procente molare sau procente de masă. Pentru amestecurile ideale, forma curbei depinde de volatilitatea relativă a celor doi componenți. Întreaga curbă se găsește deasupra diagonalei diagramei. În fig. 27.5 au fost trasate curbele de echilibru pentru amestecuri binare ideale cu diferite valori ale volatilității relative.

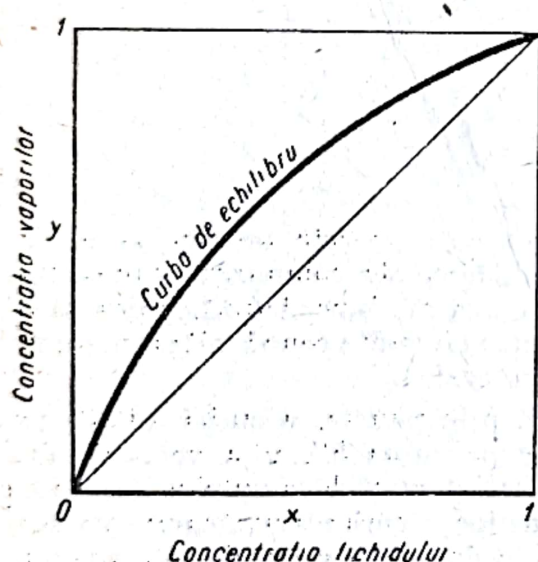


Fig. 27.4. Diagrama de echilibru pentru un amestec binar.

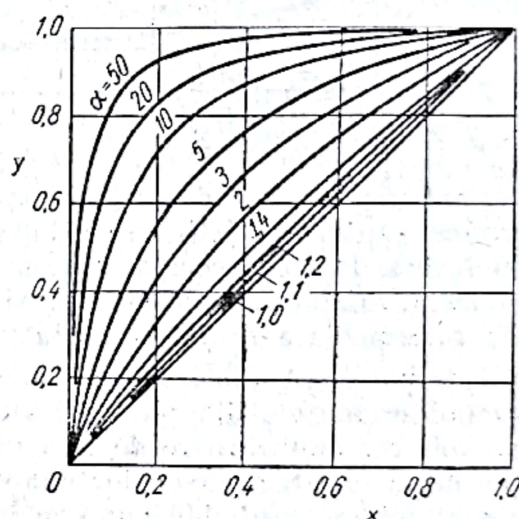


Fig. 27.5. Curbele de echilibru pentru diferite valori ale volatilității relative.

27.1.1.6. Diagrama entalpie-concentrație (Ponchon) pentru distilarea unui amestec binar. Această diagramă arată variația entalpiei lichidului și vaporilor în funcție de concentrația lor (fig. 27.6):

— pentru lichid: $h = x_1 h'_1 + (1 - x_1) h'_2 + q$ (27.21)

— pentru vaporii: $h'' = y_1 h''_1 + (1 - y_1) h''_2$ (27.22)

unde:

h' este entalpia lichidului în fierbere;

h'' — entalpia vaporilor saturați;

q — căldura de amestecare a componenților 1 și 2.

Indicii 1 și 2 se referă la componenții amestecului binar.

Corespondența între lichidul și vaporii în echilibru este dată de izoterme, numite *linii de legătură* sau *conode* (cum este linia dintre punctele L și V) care unesc punctele de aceeași temperatură de pe cele două curbe.

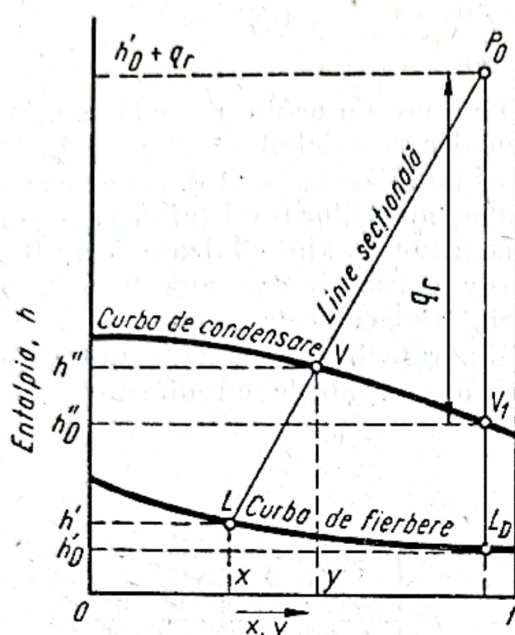


Fig. 27.6. Diagrama lui Ponchon (entalpie-concentrație).

Pentru utilizarea diagramei entalpie-concentrație este necesar să se determine vaporii care sînt în echilibru cu lichidul de compoziție cunoscută, sau invers. Pentru aceasta, sistemul trebuie să fie bine definit, adică să se cunoască, în afară de curbele h' , x și h'' , y cît mai multe conode. Pentru punctele intermediare se folosește interpolarea grafică.

Interpolarea grafică se face construind, prin puncte, o curbă ajutătoare (ducînd orizontale din punctele cunoscute pe curba h'' , y și verticale din punctele corespunzătoare de pe curba h' , x ; intersecțiile dreptelor care pornesc de la capetele cónodelor cunoscute definesc curba ajutătoare). Vaporii în echilibru cu un lichid cunoscut se găsesc ducînd o verticală din punctul reprezentativ al lichidului pînă la curba ajutătoare și de aici o orizontală la a cărei intersecție cu curba h'' , y se găsește punctul reprezentativ al vaporilor în echilibru termodinamic cu lichidul dat. Se procedează invers pentru a găsi lichidul în echilibru cu vaporii cunoscuți.

27.1.2. Amestecuri neideale

Marea majoritate a amestecurilor nu sînt amestecuri ideale și — prin urmare — nu verifică legea lui Raoult. Sînt, practic, ideale amestecurile substanțelor apropiate din punct de vedere chimic, de exemplu termenii apropiați ai seriilor omoloage.

Pentru adaptarea relațiilor deduse anterior în scopul aplicării lor și la amestecurile neideale, se introduce un factor de corecție — *coeficientul de activitate* γ_i — cu care se înmulțește presiunea P_i a substanței.

Pentru amestecurile neideale, ecuațiile (27.1), (27.3), (27.7), (27.11) devin:

$$p_i = \gamma_i P_i x_i \quad (27.23)$$

$$x_1 = \frac{p - \gamma_2 P_2}{\gamma_1 P_1 - \gamma_2 P_2} \quad (27.24)$$

$$y_i = \frac{\gamma_i P_i}{p} x_i \quad (27.25)$$

$$\alpha = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2} = \frac{y_1}{x_1} \frac{x_2}{y_2} \quad (27.26)$$

Coefficienții de activitate variază cu natura componentelor amestecului, cu concentrația și cu presiunea. În fig. 27.7 se vede variația coeficienților de activitate pentru două amestecuri neideale.

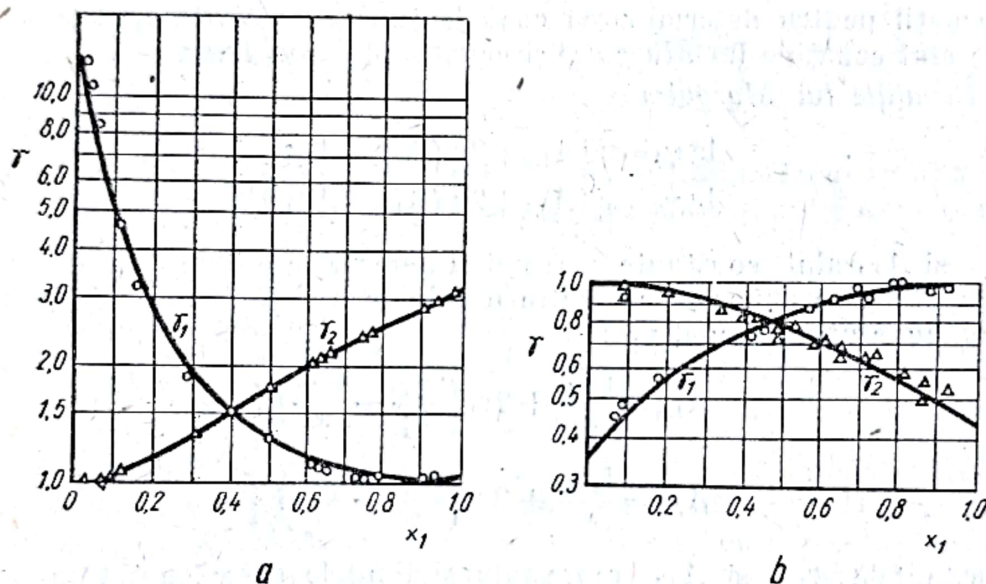


Fig. 27.7. Coeficienții de activitate:
a — sistemul alcool *n*-propilic-apă; b — sistemul acetona-cloroform.

27.1.2.1. Determinarea coeficienților de activitate. Relația dintre coeficienții de activitate și compoziția unui sistem cu mai mulți componenți este dată de ecuația termodinamică exactă a lui *Gibbs-Duhem*:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T, P} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{T, P} + \dots = 0 \quad (27.27)$$

Pentru sisteme binare ($\partial x_1 = -\partial x_2$):

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_T = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_T \quad (27.28)$$

sau

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} / \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = -n'_2 \quad (27.29)$$

Ultima ecuație arată că raportul dintre punctele curbelor din diagramele din fig. 27.7 este egal cu raportul molar în lichid, luat cu semn schimbat.

Deoarece raportul molar n_2 este totdeauna pozitiv, rezultă că pantele celor două curbe γ_1 și γ_2 în funcție de x_1 sînt mereu în sens contrar.

Pentru că soluțiile diluate tind a fi soluții ideale, rezultă, la limită:

$$\text{pentru } \begin{cases} x_1=0 \\ x_2=1 \end{cases} \quad \gamma_2=1 \text{ sau } \lg \gamma_2=0$$

$$\text{pentru } \begin{cases} x_1=1 \\ x_2=0 \end{cases} \quad \gamma_1=1 \text{ sau } \lg \gamma_1=0.$$

Ecuatia lui *Gibbs-Duhem* reprezintă o condiție pe care trebuie să o îndeplinească coeficienții de activitate ai componentilor unui amestec, dar nu este suficientă pentru determinarea lor.

Pe baza ecuației *Gibbs-Duhem* și a unor ipoteze suplimentare au fost propuse ecuații pentru determinarea coeficienților de activitate. Cele mai des folosite sînt ecuațiile lui *Margules* și ecuațiile lui *van Laar*.

a) *Ecuatiile lui Margules*

$$\left. \begin{aligned} \lg \gamma_1 &= x_2^2 [A_{1,2} + 2x_1(A_{2,1} - A_{1,2})] \\ \lg \gamma_2 &= x_1^2 [A_{2,1} + 2x_2(A_{1,2} - A_{2,1})] \end{aligned} \right\} \quad (27.30)$$

$A_{1,2}$ și $A_{2,1}$ sînt constante care pot fi determinate cînd, din determinări experimentale, se cunoaște cel puțin o valoare a coeficienților de activitate γ_1 și γ_2 cu ajutorul ecuațiilor:

$$\left. \begin{aligned} A_{1,2} &= \frac{\lg \gamma_1}{x_1^2} + 2x_1 \left(\frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} - \frac{\lg \gamma_1}{x_2^2} \right) \\ A_{2,1} &= \frac{\lg \gamma_2}{x_1^2} + 2x_2 \left(\frac{\lg \gamma_1}{x_1^2} - \frac{\lg \gamma_2}{x_2^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (27.31)$$

Constantele $A_{1,2}$ și $A_{2,1}$ reprezintă și limitele către care tind valorile $\lg \gamma_1$ și $\lg \gamma_2$:

$$\begin{aligned} \text{pentru } \begin{cases} x_1=0 \\ x_2=1 \end{cases} & \text{rezultă } \begin{cases} \lg \gamma_1 = A_{1,2} \\ \lg \gamma_2 = 0 \end{cases} \\ \text{pentru } \begin{cases} x_1=1 \\ x_2=0 \end{cases} & \text{rezultă } \begin{cases} \lg \gamma_1 = 0 \\ \lg \gamma_2 = A_{2,1} \end{cases} \end{aligned}$$

b) *Ecuatiile lui van Laar*:

$$\left. \begin{aligned} \lg \gamma_1 &= \frac{A_{1,2}}{\left(1 + \frac{A_{1,2}x_1}{A_{2,1}x_2}\right)^2} \\ \lg \gamma_2 &= \frac{A_{2,1}}{\left(1 + \frac{A_{2,1}x_2}{A_{1,2}x_1}\right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (27.32)$$

Și aici $A_{1,2}$ și $A_{2,1}$ sînt constante care reprezintă, ca și în ecuațiile lui *Margules*, limitele valorilor $\lg \gamma_1$ și $\lg \gamma_2$ pentru $x_1=0$ și, respectiv, $x_1=1$

Determinarea constantelor cînd se cunoaște, din determinări experimentale, cel puțin o pereche de valori γ_1 și γ_2 , se face cu ecuațiile:

$$\left. \begin{aligned} A_{1,2} &= \lg \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \lg \gamma_2}{x_1 \lg \gamma_1} \right)^2 \\ A_{2,1} &= \lg \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \lg \gamma_1}{x_2 \lg \gamma_2} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (27.33)$$

deduse din ecuațiile (27.32).

Curbele diagramelor din fig. 27.7 au fost deduse cu ajutorul ecuațiilor lui van Laar cu constantele:

$$\left. \begin{aligned} A_{1,2} &= 1,13 \\ A_{2,1} &= 0,49 \end{aligned} \right\} \text{ pentru amestecul alcool } n\text{-propilic-apă;}$$

$$\left. \begin{aligned} A_{1,2} &= -0,44 \\ A_{2,1} &= -0,34 \end{aligned} \right\} \text{ pentru amestecul acetonă-cloroform.}$$

c) Metoda analitică

În continuare se prezintă o metodă [1] cu ajutorul căreia au fost deduse ecuațiile lui van Laar din interacțiunea moleculelor celor doi componenți ai amestecului binar.

Într-un lichid unar, fiecare moleculă se găsește sub influența a m_1^0 molecule vecine identice. Notînd cu $\epsilon_{1,1}$ influența medie a unei molecule vecine de același fel, influența moleculelor vecine asupra unei molecule este:

$$I_1^0 = \epsilon_{1,1} m_1^0 \quad (27.34)$$

Într-o soluție binară, ideal omogenă, formată din componenții 1 și 2, o moleculă oarecare de component 1 se găsește sub influența a m_1 molecule de component 1 și a m_2 molecule de component 2. Notînd cu $\epsilon_{1,1}$ și $\epsilon_{2,1}$ influențele medii ale unei molecule de component 1, respectiv 2, asupra unei molecule de component 1, influența moleculelor vecine asupra acestei molecule este:

$$I_1 = \epsilon_{1,1} m_1 + \epsilon_{2,1} m_2$$

Dacă se presupune că spațiul vecin de influență se menține constant cînd se trece de la lichidul unar la soluția binară, rezultă următoarea relație între volumele molare V și numărul moleculelor din spațiul de influență:

$$m_1^2 V_1^0 = m_1 V_1 + m_2 V_2$$

Cînd amestecarea celor doi componenți se face fără variație de volum:

$$m_1^0 V_1 = m_1 V_1 + m_2 V_2$$

sau

$$m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2 = m_1^0 \quad (27.35)$$

Diferența dintre influența moleculelor vecine asupra unor molecule de component 1, în soluție binară și în lichidul unar, este:

$$\Delta I_1 = I_1 - I_1^0 = \epsilon_{1,1} m_1 + \epsilon_{2,1} m_2 - \epsilon_{1,1} m_1^0$$

sau, împreună cu ecuația (27.35):

$$\Delta I_1 = \epsilon_{1,1} m_1 + \epsilon_{2,1} m_2 - \epsilon_{1,1} \left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2 \right) \quad (27.36)$$

$$\Delta I_1 = \left(\epsilon_{2,1} - \epsilon_{1,1} \frac{V_2}{V_1} \right) m_2$$

Înmulțind partea dreaptă a ecuației (27.36) cu:

$$\frac{m_1^0}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} = 1$$

rezultă:

$$\Delta I_1 = \left(\epsilon_{2,1} - \epsilon_{1,1} \frac{V_2}{V_1} \right) m_1^0 \frac{m_2}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2}$$

sau

$$\Delta I_1 = c_1 \frac{m_2}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} \quad (27.37)$$

în care:

$$c_1 = \left(\epsilon_{2,1} - \epsilon_{1,1} \frac{V_2}{V_1} \right) m_1^0 \quad (27.38)$$

Influența moleculelor vecine asupra unei molecule de component 2 se calculează în mod analog, cu rezultatul:

$$\Delta I_2 = c_2 \frac{m_1}{m_2 + \frac{V_1}{V_2} m_1} = c_2 \frac{V_2}{V_1} \frac{m_1}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} \quad (27.39)$$

în care:

$$c_2 = \left(\epsilon_{1,2} - \epsilon_{2,2} \frac{V_1}{V_2} \right) m_1^0 \quad (27.40)$$

Influența totală asupra m_1 molecule de component 1 și m_2 molecule de component 2 este:

$$\Delta I = m_1 \Delta I_1 + m_2 \Delta I_2 = m_1 c_1 \frac{m_2}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} + m_2 c_2 \frac{m_1}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} \frac{V_2}{V_1}$$

sau

$$\Delta I = \left(c_1 + c_2 \frac{V_2}{V_1} \right) \frac{m_1 m_2}{m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2} \quad (27.41)$$

Dacă se identifică ΔI ca funcția G^E — excesul energiei libere [24] — cu ajutorul căreia coeficienții de activitate pot fi definiți prin relațiile:

$$RT \lg \gamma_1 = \frac{\partial G^E}{\partial m_1} \quad (27.42)$$

$$RT \lg \gamma_2 = \frac{\partial G^E}{\partial m_2} \quad (27.43)$$

se obține:

$$\lg \gamma_1 = \frac{1}{2,303RT} \frac{\partial G^E}{\partial m_1} = \frac{c_1 + c_2 \frac{V_2}{V_1}}{2,303RT} \frac{\left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right) m_2 - m_1 m_2}{\left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right)^2}$$

sau

$$\lg \gamma_1 = C \frac{\frac{V_2}{V_1} m_2^2}{\left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right)^2} \quad (27.44)$$

și

$$\lg \gamma_2 = \frac{1}{2,303RT} \frac{\partial G^E}{\partial m_2} = \frac{c_1 + c_2 \frac{V_2}{V_1} \left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right) m_1 - \frac{V_2}{V_1} m_1 m_2}{2,303RT \left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right)^2}$$

sau

$$\lg \gamma_2 = C \frac{m_1^2}{\left(m_1 + \frac{V_2}{V_1} m_2\right)^2} \quad (27.45)$$

În ecuațiile (27.44) și (27.45):

$$C = \frac{c_1 + c_2 \frac{V_2}{V_1}}{2,303RT} \quad (27.46)$$

Ținând seamă că:

$$\frac{m_1}{m_1 + m_2} = x_1 \quad \text{și} \quad \frac{m_2}{m_1 + m_2} = x_2 \quad (27.47)$$

și punînd:

$$C = A_{2,1} \quad \text{și} \quad C \frac{V_1}{V_2} = A_{1,2} \quad (27.48)$$

se ajunge la ecuațiile lui *van Laar*, în forma (27.32).

Dacă se notează:

$$C' = \frac{c_1 + c_2 \frac{V_2}{V_1}}{2,303RT}$$

și

$$\frac{V_1}{V_2} = A \quad \text{și} \quad C' \frac{V_1}{V_2} = B$$

se ajunge la ecuațiile lui *van Laar*, în forma dată de *Gilliland*:

$$\lg \gamma_1 = \frac{B}{T \left(1 + A \frac{x_1}{1-x_1} \right)^2}$$

$$\lg \gamma_2 = \frac{AB}{T \left(A + \frac{1-x_1}{x_1} \right)^2}$$
(27.49)

27.1.3. Amestecuri azeotrope

Cînd valorile coeficienților de activitate diferă puțin de unitate, liniile din diagrama presiunilor, diagrama de fierbere și diagrama de echilibru se modifică în consecință, dar păstrează forma generală a diagramelor pentru amestecurile ideale.

Cînd însă valorile coeficienților de activitate diferă mult de unitate apar diferențe importante.

Diagrama presiunilor din figura 27.8 *a* arată variația presiunilor parțiale p_1 și p_2 și a presiunii totale, în funcție de concentrația x_1 , la temperatură constantă, cînd coeficienții de activitate sînt mult mai mari decît unitatea, iar în fig. 27.8 *b*, cînd coeficienții de activitate sînt mai mici decît unitatea. Se observă că în ambele diagrame presiunea totală este dată de curbe care au un extremum: un maxim în primul caz și un minim în al doilea caz. Pentru anumite presiuni există două compoziții (x'_1 și x''_1) care fierb la temperatura pentru care a fost construită diagrama.

Astfel de amestecuri sînt reprezentate, în diagrama de fierbere din fig. 27.8 *c* și *d*, prin curbe de asemenea cu extremum. Curba de fierbere (curba lichidului) și curba de condensare (curba vaporilor) sînt tangente în punctul de extremum, în care compoziția x a lichidului este deci egală cu compoziția y a vaporilor.

În diagrama de echilibru (fig. 27.8 *e* și *f*), curba acestor amestecuri intersectează diagonală în punctul în care $x=y$.

Amestecurile care au aceste proprietăți se numesc *amestecuri azeotrope*. Ele sînt de două feluri:

27.1.3.1. Amestecuri azeotrope pozitive sau amestecuri cu punct minim de fierbere. Aceste amestecuri au coeficienți de activitate mai mari decît unitatea (logaritmi coeficienților de activitate au valori pozitive). Sînt cunoscute mii de amestecuri azeotrope pozitive. În tabelul 27.2 sînt date cîteva exemple de amestecuri azeotrope pozitive, împreună cu temperatura lor de fierbere și compoziția azeotropă (punctul cu temperatura minimă).

27.1.3.2. Amestecuri azeotrope negative sau amestecuri cu punct maxim de fierbere. Acestea au coeficienții de activitate mai mici decît unitatea (logaritmi coeficienților de activitate au valori negative). Sînt cunoscute aproximativ 250 de amestecuri azeotrope negative; în tabelul 27.2 sînt date cîteva exemple.

Există și amestecuri azeotrope ternare. La compoziția corespunzătoare azeotropului, temperatura de fierbere este minimă și compoziția lichidelor este identică cu compoziția vaporilor. Exemple de amestecuri azeotrope ternare sînt date în tabelul 27.3.

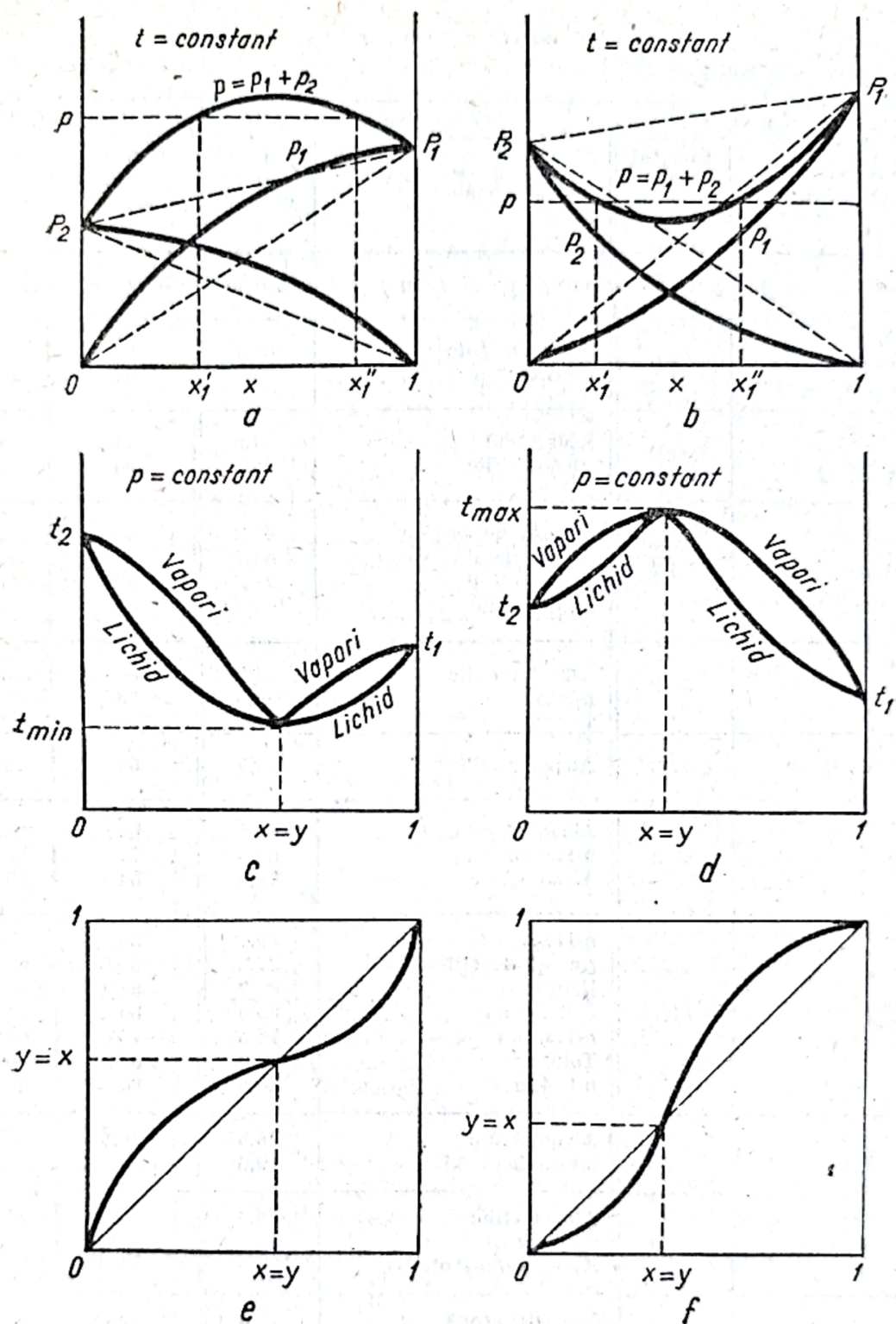


Fig. 27.8. Diagrame pentru amestecurile azeotrope:

a — diagrama presiunilor pentru amestecurile azeotrope pozitive; b — diagrama presiunilor pentru amestecurile azeotrope negative; c — diagrama de fierbere pentru amestecurile azeotrope pozitive; d — diagrama de fierbere pentru amestecurile azeotrope negative; e — diagrama de echilibru pentru amestecurile azeotrope pozitive; f — diagrama de echilibru pentru amestecurile azeotrope negative.

Amestecuri azeotrope binare, $p=1,013 \cdot 10^5$ Pa
(În ordinea crescândă a punctului de fierbere al componentului volatil A)

Componentul A		Componentul B		Azeotropul	
Numele	Punctul de fierbere °C	Numele	Punctul de fierbere °C	Concentrația molară % mol A	Punctul de fierbere °C
<i>a. Amestecuri azeotrope pozitive (cu punct minim de fierbere)</i>					
i-Pentan	28,0	Alcool metilic	64,7	91	24,5
		Acid formic	100,7	94	27,2
Izopren	34,2	Eter etilic	34,6	54	33,2
		Alcool etilic	78,3	96	32,7
n-Pentan	36,2	Sulfură de carbon	46,2	90	35,7
		Alcool metilic	64,7	82	30,8
		Alcool etilic	78,3	93	34,3
		Acid formic	100,7	85	34,2
Acetonă	56,2	Alcool metilic	64,7	80	55,7
		n-Hexan	69,0	68	49,8
Acetat de metil	57,2	Alcool metilic	64,7	65	54,0
Cloroform	61,2	Alcool metilic	64,7	65	53,5
		n-Hexan	69,0	74	59,9
		Alcool etilic	78,3	84	59,3
Alcool metilic	64,7	n-Hexan	69,0	30	50,6
		Acetat de etil	77,2	68,5	62,3
		Benzen	80,2	61,4	53,84
		Ciclohexan	80,8	80,4	55,9
		n-Heptan	98,5	77	60,5
		Toluen	110,6	87	63,8
		n-Octan	125,8	90	63,0
n-Hexan	69,0	Alcool etilic	78,3	66,8	58,68
		Metiletilcetonă	79,6	59	64,2
Acetat de etil	77,2	Alcool etilic	78,3	54	71,8
		Ciclohexan	80,8	53	72,8
		Apă (eteroazeotrop)	100,0	70	70,4
Alcool etilic	78,3	Metiletilcetonă	79,6	51	74,8
		Benzen	80,2	44,8	68,2
		Ciclohexan	80,8	44	64,9
		n-Heptan	98,5	67,7	70,9
		Apă	100,0	89,43	78,15
		Toluen	110,6	81	76,65
		n-Octan	125,8	90	77

Tabelul 27.2 (continuare)

Componentul A		Componentul B		Azeotropul	
Numele	Punctul de fierbere °C	Numele	Punctul de fierbere °C	Concentrația molară % mol A	Punctul de fierbere °C
Metiletilcetonă	79,6	Benzen <i>n</i> -Heptan Apă	80,2 98,5 100,0	64,4 76 67	78,4 77 73,45
Benzen	80,2	Ciclohexan Alcool izopropilic Apa (eteroazeotrop) Acid acetic	80,8 82,4 100,0 118,5	57 60,7 70,40 97,5	77,5 71,92 69,25 80,05
Ciclohexan	80,8	Acid formic Acid acetic	100,7 118,5	56 97	70,7 79,7
Alcool izopropilic	82,4	Apă	100,0	68,54	80,37
Alcool <i>n</i> -propilic	97,2	Apă Toluen	100,0 110,6	43,17 62,8	87,72 92,6
Apă	100,0	Alcool izobutilic Toluen (eteroazeotrop) Alcool <i>n</i> -butilic	107,9 110,6 116,0	67,14 55,5 71,6	89,92 84,10 92,25
Acid formic	100,7	Toluen <i>n</i> -Octan Etilbenzen	110,6 125,8 136,1	67 91 83	85,8 90,5 94,0
Toluen	110,6	Acid acetic	118,5	55,8	104,95
Acid acetic	118,5	<i>n</i> -Octan Etilbenzen <i>p</i> -Xilen <i>m</i> -Xilen <i>o</i> -Xilen	125,8 136,1 138,3 139,0 143,6	68 77 82 82,3 85	105,5 114,7 115,1 115,4 116,0
<i>p</i> -Xilen	138,3	Furfurol	161,5	94	138,0
<i>m</i> -Xilen	139,0	Furfurol	161,5	87	138,4
<i>o</i> -Xilen	143,6	Furfurol	161,5	86	140,6
Stiren	146	Furfurol	161,5	84	141,0

Tabelul 27.2 (continuare)

Componentul A		Componentul B		Azeotropul	
Numele	Punctul de fierbere °C	Numele	Punctul de fierbere °C	Concentrația molară % mol A	Punctul de fierbere °C
<i>b. Amestecuri azeotrope negative (cu punct maxim de fierbere)</i>					
Acid clorhidric	-84,9	Apă	100,0	11,2	110
Acetonă	56,2	Cloroform	61,2	34,5	64,5
Acid azotic	86	Apă	100,0	37,8	120,5
Apă	100,0	Acid formic	100,7	43	107,1
Acid formic	100,7	Dietilacetonă	101,7	48	105,4
		Metilpropilcetonă	102	47	105,3

Tabelul 27.3

Amestecuri azeotrope ternare, $p=1,013 \cdot 10^5$ Pa

Componentul A		Componentul B		Componentul C		Azeotrop
Numele	% mol	Numele	% mol	Numele	% mol	Punct de fierbere
Apă	19,4	Tetraclorură de carbon	57,6	Etanol ¹	23,0	61,8
Apă	27,5	Etanol	12,4	Acetat de etil	60,1	70,3
Apă	23,3	Etanol	22,8	Benzen	53,9	64,86
Apă	28,3	Alcool alilic	9,5	Benzen	62,2	68,3
Apă	28,3	Alcool <i>n</i> -propilic	8,9	Benzen	62,8	68,48
Apă	20,4	Tricloretilenă	38,4	Etanol ¹	41,2	67,25
Formiat de metil	44,6	Eter etilic	7,2	<i>n</i> -Pentan	48,2	20,4

¹ Sisteme parțial miscibile (eteroazeotropi)

Mult timp s-a crezut că punctul azeotrop corespunde unui compus bine definit, format din cei doi (sau trei) componenți ai amestecului și că, pentru această compoziție, lichidul se comportă la fierbere ca un lichid unar. Această ipoteză a fost însă infirmată de faptul că punctul de fierbere și compoziția azeotropului variază cu presiunea (v. 27.1.5).

Ca regulă aproximativă este probabil ca două (sau trei) substanțe (lichide) să formeze amestecuri azeotrope când ele fac parte din categorii chimice diferite și când punctele lor de fierbere diferă cu mai puțin de 30°C.

27.1.4. Sisteme nemiscibile și sisteme parțial miscibile

27.1.4.1. Sisteme nemiscibile. Într-un sistem format din două substanțe lichide nemiscibile, fiecare substanță se comportă ca și cum ar fi singură: presiunea parțială a fiecărei substanțe depinde numai de temperatură și este

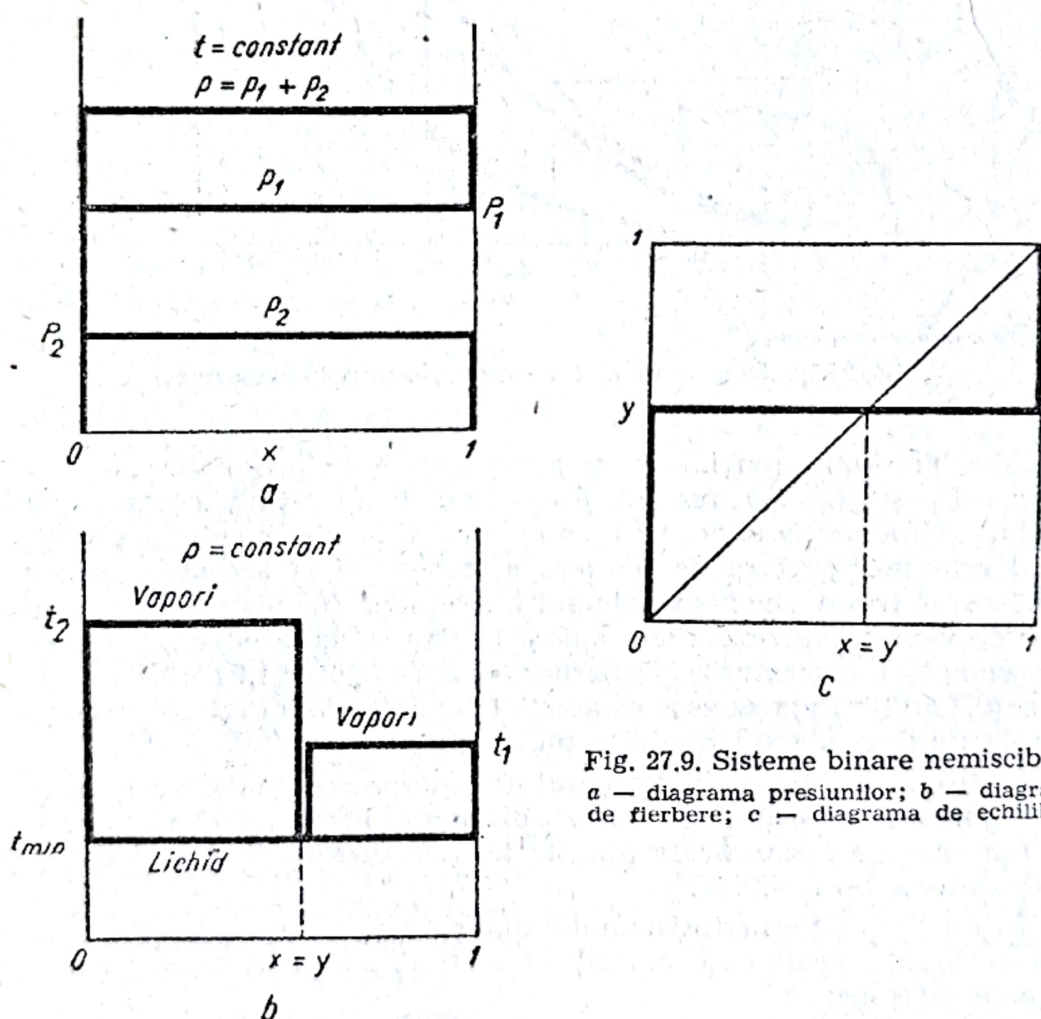


Fig. 27.9. Sisteme binare nemiscibile: a — diagrama presiunilor; b — diagrama de fierbere; c — diagrama de echilibru.

deci independentă de proporția celor două substanțe. Sistemul fierbe la temperatura pentru care suma presiunilor parțiale ale componenților este egală cu presiunea sub care se găsește sistemul. În fig. 27.9 sînt date diagramele pentru un sistem binar format din componenți nemiscibili (insolubili).

Din diagrama de fierbere (fig. 27.9, b) rezultă că pentru aceste sisteme:

— Temperatura de fierbere este inferioară temperaturilor de fierbere ale componentelor, proprietate analoagă amestecurilor azeotrope pozitive; de aceea aceste amestecuri se numesc și *amestecuri azeotrope elerogene* sau *elerazeotropi*. Temperatura lor de fierbere se găsește trasând, într-o diagramă p, t , curbele presiunilor de vapori P_1 și P_2 ale componentelor puri, în funcție de temperatură și — de asemenea — curba $p = P_1 + P_2$; deoarece, pentru sistemele

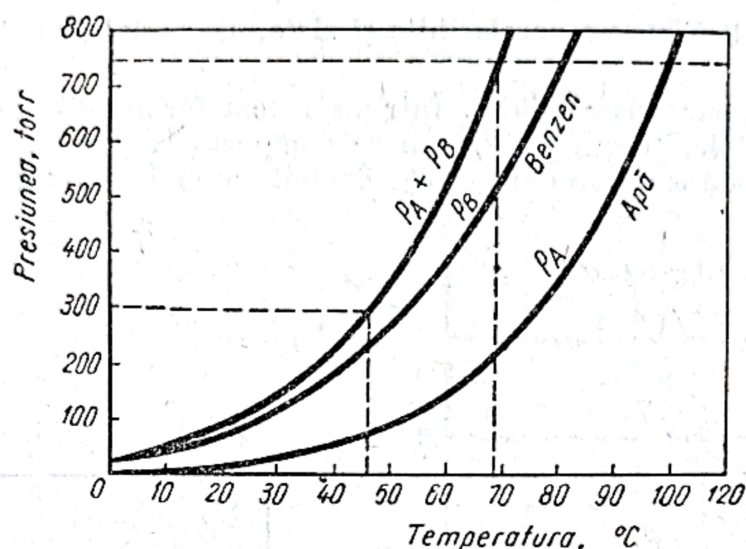


Fig. 27.10. Diagrama p, t pentru sistemul benzen-apă.

nemiscibile, presiunile parțiale p_1 și p_2 sînt egale cu presiunile substanțelor pure ($p_1 = P_1$ și $p_2 = P_2$) rezultă $p = p_1 + p_2$; temperatura corespunzătoare punctului de intersecție al curbei p cu orizontala presiunii sub care se găsește sistemul este temperatura de fierbere a sistemului la această presiune. În fig. 27.10 sînt trasate, pentru sistemul benzen-apă (nemiscibil), curbele presiunilor de vapori pentru benzen, apă și pentru suma acestor două presiuni: sînt însemnate temperaturile de fierbere sub 760 torr ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) și sub 300 torr ($0,400 \cdot 10^5$ Pa); se vede că aceste temperaturi sînt inferioare temperaturilor de fierbere ale substanțelor pure.

— În tot timpul fierberii, temperatura rămîne constantă pînă cînd, din cauza vaporizării, unul din componenți dispăre din faza lichidă; în acest moment, temperatura crește brusc pînă la temperatura de fierbere a substanței pure rămase ca fază lichidă.

— În tot timpul fierberii sistemului binar nemiscibil, compoziția vaporilor rămîne constantă, egală cu compoziția punctului azeotrop, adică cu raportul presiunilor parțiale:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (27.50)$$

Aceasta este și compoziția condensatului rezultat din condensarea totală a vaporilor.

27.1.4.2. Sisteme parțial miscibile.

Pentru sistemele parțial miscibile, diagramele au forma din fig. 27.11, intermediară între forma diagramelor pentru sistemele total nemiscibile și cele pentru amestecurile azeotrope pozitive. Se formează și aici eteroazeotropi.

27.1.5. Influența presiunii asupra echilibrului lichid-vapor

Ca regulă generală, volatilitatea relativă scade cu creșterea temperaturii de fierbere și deci cu creșterea presiunii. De aceea, separarea componentilor prin distilare este mai ușoară la presiuni joase. Pentru separarea amestecurilor de gaze lichefiate, considerente tehnologice impun distilări la presiuni înalte. În fig. 27.12 se vede deformarea diagramei de fierbere cu creșterea presiunii pentru amestecul azot-oxigen.

Cînd se lucrează la presiuni mai mari decît presiunea critică a componentilor, numai anumite intervale de compoziție a fazei lichide sînt posibile. În diagrama de echilibru (fig. 27.13), pentru sistemul dioxid de carbon — dioxid de sulf, întregul domeniu de compoziții ale fazei lichide este posibil pînă la presiunea de $79 \cdot 10^5$ Pa (78 atm); peste această presiune, domeniul compozițiilor lichidului se restrînge și dispare total la presiunea de $96,2 \cdot 10^5$ Pa (95 atm) peste care nu mai există fază lichidă.

Variația compoziției azeotrope cu creșterea presiunii (sau a temperaturii de fierbere) urmează regula aproximativă a lui Wrewski: pentru amestecurile azeotrope pozitive, creșterea temperaturii modifică compoziția azeotropă în avantajul componentului cu căldură molară de vaporizare mai mare; efectul temperaturii asupra compoziției azeotrope este invers la ameste-

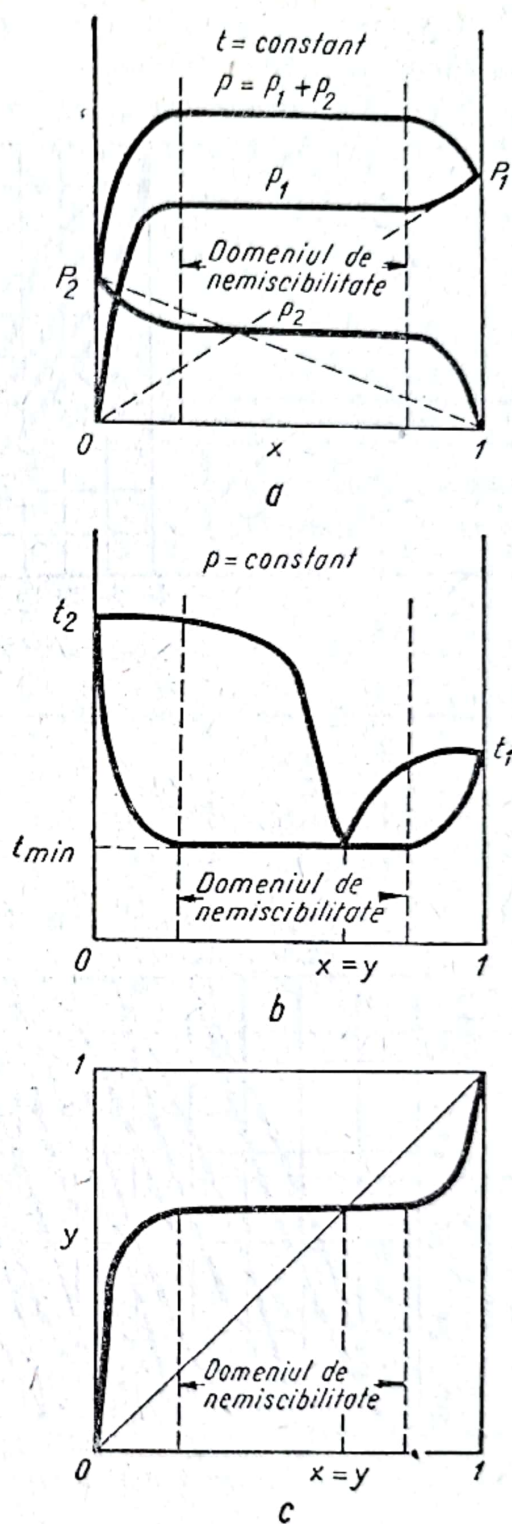


Fig. 27.11. Diagramele sistemelor parțial miscibile:

a — diagrama presiunilor; b — diagrama de fierbere; c — diagrama de echilibru.

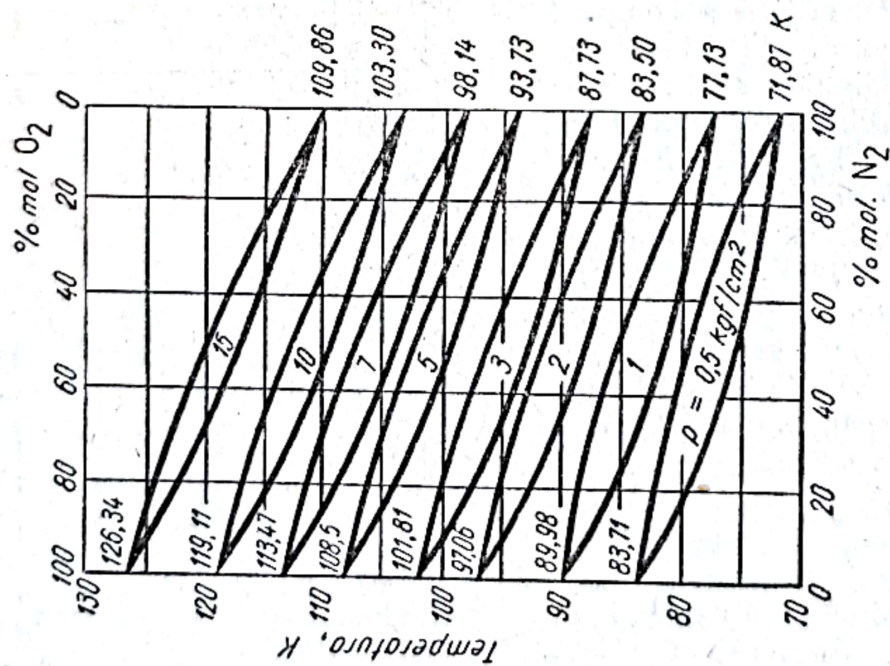


Fig. 27.12. Sistemul azot-oxigen.
Variația diagramei de fierbere cu presiunea.

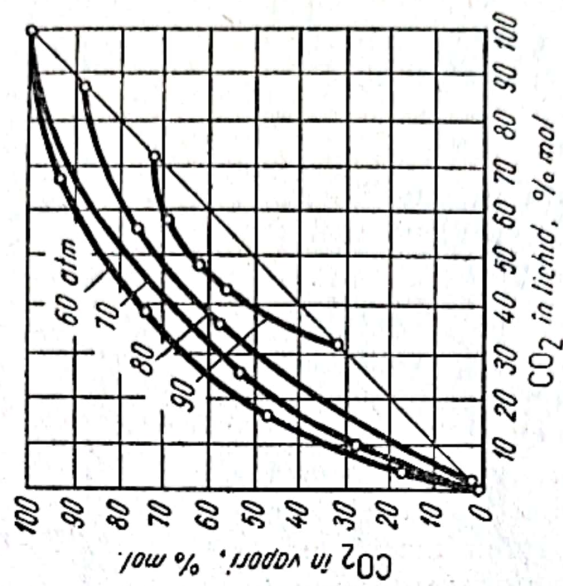


Fig. 27.13. Sistemul dioxid de carbon-dioxid de sulf.
Variația curbei de echilibru cu presiunea.

curile azeotrope negative. În tabelul 27.4 se vede creșterea concentrației în apă a azeotropului binar alcool etilic-apă și a azeotropului ternar alcool etilic-benzen-apă, când crește presiunea și temperatura. Această regulă nu explică faptul observat la unele amestecuri azeotrope care prezintă un maximum de concentrație a componentului cu căldură molară de vaporizare superioară, la o anumită temperatură.

Tabelul 27.4

Variația compoziției azeotrope cu presiunea (J. Perry)

Presiunea		Temperatura azeotropului °C	Compoziția azeotropului		
atm	10 ⁵ Pa		Apă % greut.	Alcool etilic % greut.	Benzen % greut.

Azeotropul binar: alcool etilic-apă

0,092	0,093		0,0	100,0	
0,125	0,127		0,5	99,5	
0,171	0,173		1,3	98,7	
0,261	0,264		2,7	97,3	
0,532	0,539		3,75	96,95	
1,000	1,013		4,4	95,60	
1,415	1,433		4,65	95,35	
1,910	1,935		4,75	95,25	
19,110	19,358		7,88	92,12	

Azeotropul ternar: alcool etilic-benzen-apă

1,0	1,013	64,85	7,4	18,5	74,1
3,41	3,45	101,06	9,4	22,4	68,1
6,13	6,21	122,08	11,4	24,9	63,7
9,69	9,82	140,95	12,9	25,6	61,5
10,29	10,42	143,27	13,0	25,5	61,5
19,02	19,28	171,35	15,6	24,4	60,0
19,12	19,37	171,85	15,2	24,5	60,3

27.1.6. Tabelul echilibrelor lichid-vapori

Tabelul 27.5 conține datele x , y , t pentru echilibrul lichid-vapori al unor amestecuri binare.

Sistemul binar		Presiunea torr	x =compoziția lichidului, % mol A y =compoziția vaporilor, % mol A t =temperatura, °C						
Component A	Component B								
Benzen	Acid acetic	760	x	0	6,47	8,91	12,72	19,23	24,97
			y	0	31,49	38,82	47,82	57,76	64,43
			t	118,7	109,5	106,8	103,7	99,4	96,23
Apă	Acid acetic	760	x	0	8,2	16,7	30,2	42,5	53,0
			y	0	5,0	10,0	20,2	30,0	40,0
			t	118,1	115,4	113,8	110,1	107,5	105,8
Acetonă	Alcool etilic	760	x	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
			y	0	15,5	26,2	34,8	41,7	47,8
			t	78,3	75,4	73,0	71,0	69,0	67,3
Acetonă	Alcool metilic	760	x	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
			y	0	10,2	18,6	32,2	42,8	51,3
			t	64,5	63,6	62,5	60,2	58,6	57,6
Alcool etilic	Benzen	750	x	0	4	11	28	43	61
			y	0	15	30	40	44	50
			t	79,7	75,2	70,8	68,3	67,8	68,3
Tetraclorură de carbon	Acetat de etil	685	x	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
			y	0	7,0	13,3	24,5	34,2	43,3
			t	74,1	73,6	73,1	72,5	72,1	71,8
Sulfură de carbon	Tetraclorură de carbon	760	x	0	2,96	6,15	11,06	14,35	25,85
			y	0	8,23	15,55	26,60	33,25	49,50
			t	76,7	74,9	73,1	70,3	68,6	63,8
Acetonă	Cloroform	760	x	0	11,08	13,75	21,08	26,60	47,71
			y	0	6,50	10,00	17,60	23,70	51,70
			t	61,3	62,8	63,1	63,8	64,4	63,9
Alcool etilic	Apă	760	x	0	1,90	7,21	9,66	12,38	16,61
			y	0	17,00	38,91	43,75	47,04	50,89
			t	100,0	95,5	89,0	86,7	85,3	84,1
Acetat de etil	Alcool etilic	760	x	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
			y	0	10,2	18,7	30,5	38,9	45,7
			t	78,3	76,6	75,5	73,9	72,8	72,1

Tabelul 27.5

câteva amestecuri binare

									Sursa
29,93 68,59 94,0	38,04 74,21 90,85	45,39 77,52 89,0	64,51 85,04 84,7	100,0 100,0 80,2					[8]
62,6 50,0 104,4	71,6 60,0 103,2	79,5 70,0 102,1	86,4 80,0 101,3	93,0 90,0 100,6	96,3 95,0 100,3	100 100 100,0			[8]
30,0 52,4 65,9	35,0 56,6 64,7	40,0 60,5 63,6	50,0 67,4 61,8	60,0 73,9 60,4	70,0 80,2 59,1	80,0 86,5 58,0	90,0 92,9 57,0	100 100 56,1	[8]
50,0 58,6 56,7	60,0 65,6 56,0	70,0 72,5 55,3	80,0 80,0 55,0	100 100 56,1					[8]
80,0 60 70,1	89 70 72,4	94 80 75,6	101 100 78,1						[8]
50,0 51,8 71,6	58,2 58,2 71,56	60,0 59,7 71,6	70,0 68,1 71,8	80,0 77,3 72,1	90,0 88,1 72,6	95,0 94,0 72,0	100 100 73,4		[8]
39,08 63,40 59,3	53,18 74,70 55,3	66,30 82,90 52,3	75,74 87,80 50,4	86,04 93,20 48,5	100 100 46,3				[8]
57,50 64,80 62,8	66,33 75,05 61,6	73,88 82,35 60,4	79,55 86,88 59,4	85,90 91,65 58,3	91,45 95,22 57,5	100 100 56,2			[8]
23,37 54,45 82,7	26,08 55,80 82,3	32,73 58,26 81,5	39,65 61,22 90,7	50,79 65,64 79,8	57,32 68,41 79,3	67,63 73,85 78,74	74,72 87,15 70,41	89,43 89,43 78,15	[13]
50,0 51,6 71,8	54,0 54,0 71,8	60,0 57,6 71,9	70,0 64,4 72,2	80,0 72,6 73,0	90,0 83,7 74,7	95,0 91,4 76,0	100 100 77,1		[8]

Sistemul binar		Presiunea torr	x = compoziția lichidului, % mol A y = compoziția vaporilor, % mol A t = temperatura, °C						
Component A	Component B								
Alcool metilic	Apă	760	x y t	0 0 100,0	2,0 13,4 96,8	4,0 23,0 93,5	6,0 30,4 91,2	10,0 41,8 87,7	20,0 57,9 81,7
Apă	Acid azotic	760	x y t		38,5 7,9 99,0	47,0 10,9 112,0	53,5 24,1 118,0	59,8 39,8 121,0	61,7 61,7 121,0
Benzen	Toluen	760	x y t	0 0 110,6	8,8 21,2 106,1	20,0 37,0 102,2	30,0 50,0 98,6	39,7 61,8 95,2	48,9 71,0 92,1
n-Heptan	Toluen	760	x y t	0 0 116,62	2,5 4,8 110,75	6,2 10,7 108,60	12,9 20,5 106,80	18,5 27,5 105,65	25,0 34,9 104,5
Acetonă	Benzen	760	x y t	0 0 80,1	2,0 6,3 79,5	5,0 14,0 78,3	10,0 24,3 76,4	20,0 40,0 72,8	30,0 51,2 69,6
Amoniac	Apă	760	x y t	0 0 100,0	2,9 31,8 90	6,1 52,6 80	10,0 70,0 70	14,4 82,5 60	19,0 90,2 50
Ciclohexan	n-Heptan	760	x y t	0 0 98,43	10,7 16,7 96,10	15,3 23,6 95,15	23,80 34,30 93,30	28,5 40,3 92,50	38,0 50,3 90,75
Ciclohexan	Toluen	760	x y t	0 0 110,6	6,2 15,7 106,9	12,9 28,4 103,4	20,2 40,7 100,0	29,0 50,9 96,62	35,3 57,8 94,51
Azot	Oxigen	760	x y t	0 0 -183,0	2 8,31 —	5 18,25 -184,3	10 32,58 -185,5	20 51,94 -187,5	30 65,12 -189,2
		1 520	x y t	0 0 -175,7	2 7,43 —	5 17,15 -176,9	10 30,43 -178,1	20 49,38 -180,1	30 62,16 -181,9

Tabelul 27.5 (continuare)



									Sursa
30,0 66,5 78,0	40,0 72,9 75,3	50,0 77,9 73,1	60,0 82,5 71,2	70,0 87,0 69,3	80,0 91,5 67,6	90,0 95,8 66,0	95,0 97,0 65,0	100 100 64,5	[8]
69,2 83,4 121,6	77,9 93,40 118,5	87,7 98,24 112,0	91,64 99,37 106,5						[8]
59,2 78,9 89,4	70,0 85,3 86,8	80,3 91,4 84,4	90,3 95,7 82,3	95,0 97,9 81,2	100 100 80,2				[13]
35,4 45,4 102,95	45,5 54,0 101,72	58,0 64,7 100,6	69,2 74,2 99,73	84,3 86,4 98,9	94,0 94,8 98,5	97,5 97,6 98,4	100 100 98,3		[13]
40,0 59,4 66,7	50,0 66,5 64,3	60,0 73,0 62,4	70,0 79,5 60,7	80,0 86,3 59,6	90,0 93,2 58,8	100 100 56,1			[14]
24,0 94,5 40	29,1 97,0 30	34,6 98,5 20	40,6 99,2 10	47,3 — 0	55,3 — -10	65,4 — -20	86,0 — -30	100 100 -33,2	[14]
41,3 33,1 90,15	48,3 60,6 88,9	56,3 67,6 87,5	66,4 76,0 85,75	77,4 85,3 84,05	85,4 90,7 82,85	91,9 95,9 81,60	100 100 80,75		[14]
44,4 66,3 91,81	51,2 71,1 90,10	59,7 77,4 88,05	66,5 81,3 86,70	75,4 68,5 85,00	81,0 89,7 83,92	89,0 94,1 82,47	93,0 96,2 81,85	100 100 80,75	[14]
40 74,37 -190,6	50 81,10 -191,8	60 86,58 -192,6	70 90,89 -193,5	80 94,35 -194,3	90 97,34 -195,1	95 98,78 -195,4	99 99,85 —	100 100 -195,8	[14]
40 71,24 -183,5	50 78,10 -184,8	60 84,00 -185,9	70 88,56 -186,8	80 92,91 -187,7	90 96,64 -188,6	95 98,39 -189,0	98 99,39 —	100 100 -189,3	[14]

27.1.7. Amestecuri multiple

Aceste amestecuri sînt formate din relativ puţin componente; ei sînt cunoscuţi atît ca substanţă chimică cît şi ca fracţie molară. Atunci cînd amestecul poate fi considerat ideal sînt valabile ecuaţiile obişnuite, deduse din legea lui Raoult şi legea lui Dalton (27.1) şi (27.3):

$$p_i = P_i x_i \quad (27.51)$$

$$\sum p_i = p \quad (27.52)$$

$$y_i = \frac{p_i}{p} = \frac{P_i}{p} x_i = k_i x_i \quad (27.53)$$

Amestecul începe să fiarbă la temperatura pentru care este îndeplinită condiţia:

$$\sum y_i = \sum k_i x_i = 1 \quad (27.54)$$

Vaporii încep să se condenseze la temperatura pentru care:

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{k_i} = 1 \quad (27.55)$$

Compoziţia lichidului şi a vaporilor rezultă din valorile x_i şi, respectiv, y_i , deduse din condiţiile de mai sus.

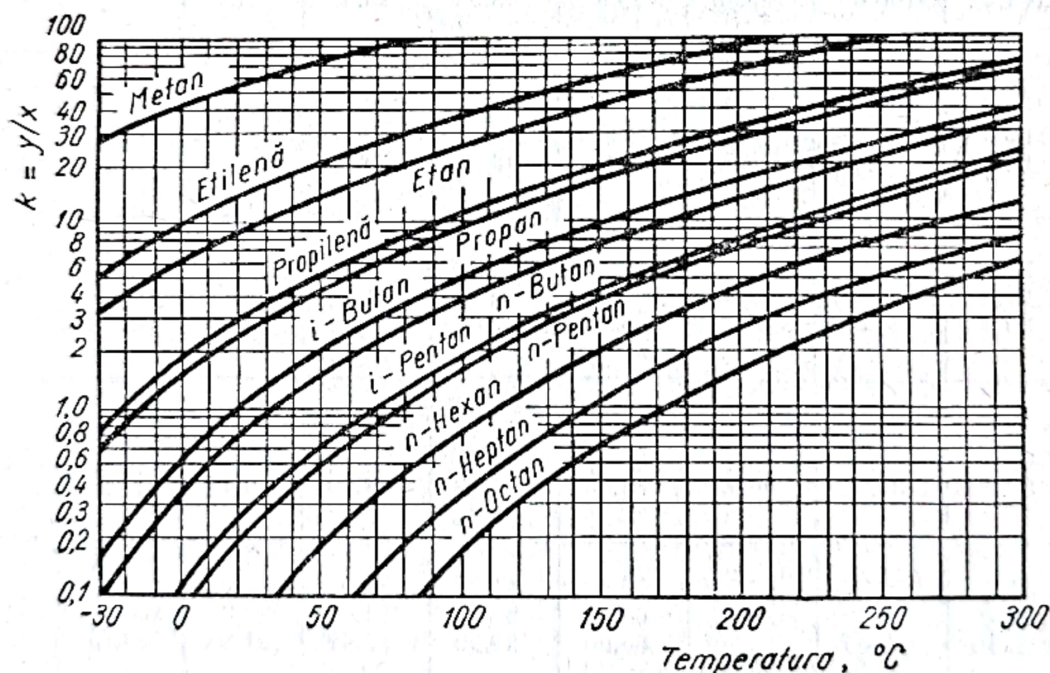


Fig. 27.14. Constanta de echilibru în funcţie de temperatură, la presiunea de $3,07 \cdot 10^5$ Pa.

Constanta de echilibru k_i , din ecuaţia (27.53), depinde de natura componentului, de natura amestecului, de temperatură şi de presiune. Valoarea ei a fost calculată pentru hidrocarburile care intervin mai des în problemele de distilare, în ipoteza amestecurilor ideale. În fig. 27.14 este prezentată o diagramă care dă valorile lui k pentru câteva hidrocarburi, în funcţie de temperatură, la presiunea $3,07 \cdot 10^5$ Pa (3,04 atm); pentru alte presiuni v. [23].

Comportarea la distilare a amestecurilor multiple este studiată cu ajutorul distilării ASTM (în condiții standardizate) și al unei rectificări analitice¹.

Rectificarea analitică se execută cu o coloană cu mare eficacitate de separare, cu mare reflux. Într-o coloană foarte eficace, diagrama care s-ar obține notînd temperatura în funcție de volumul distilat, în %, ar fi o linie în trepte (linia punctată din fig. 27.15).

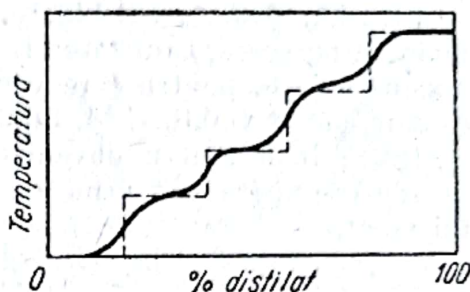


Fig. 27.15. Curba PRF¹ analitică pentru amestecuri multiple.

Fiecare porțiune orizontală arată procentele componentelor în amestec. Cu coloane obișnuite, curba rezultată arată salturile atenuate prin curbe racordate la temperaturile orizontale; deducerea componentelor și a compoziției amestecului se face prin apreciere; existența unor componente în procente mici este mascată de componentii vecini.

27.1.8. Amestecuri complexe

Se dă denumirea de amestecuri complexe amestecurilor formate din relativ mulți componente, nedefiniți nici ca număr, nici ca indivizi chimici și nici ca participare procentuală. Astfel de amestecuri sînt — de exemplu țiteiul și fracțiunile petroliere.

27.2. Distilarea simplă sau diferențială

Distilarea simplă sau diferențială este o operație discontinuă, care se execută fierbînd o cantitate de amestec inițial și eliminînd vaporii din fierbător pe măsură ce ei se formează; vaporii rezultați sînt condensați într-un condensator. Condensatorul reprezintă distilatul sau fracțiunea ușoară, cu conținut mai mare din componentul sau componentii mai volatili; reziduul, sau fracțiunea grea, care rămîne în fierbător, cînd se întrerupe distilarea, este mai concentrată în componentul sau componentii grei ai amestecului inițial.

În distilările obișnuite, condițiile distilării simple nu sînt îndeplinite în mod riguros, din cauză că totdeauna există o condensare parțială a vaporilor în părțile superioare mai reci ale fierbătorului.

O variantă a distilării simple este distilarea fracționată, în care porțiuni de distilat sînt culese separat, primele porțiuni — *frunțile de distilare* — sînt mai bogate în componente mai volatili decît ultimele porțiuni — *cozile de distilare*.

¹ Puncte reale de fierbere (în limba engleză, TBP=true boiling points).

27.2.1. Teoria distilării simple, discontinue

Cunoscînd: a) echilibrul lichid-vapori al amestecului distilat și b) condițiile inițiale (compoziția amestecului și temperatura sau presiunea de fierbere), considerațiile teoretice asupra distilării simple, discontinue trebuie să ducă la ecuații din care să se poată calcula: α) compoziția și cantitatea distilatului și β) compoziția și cantitatea reziduului.

27.2.1.1. Amestecuri binare. Considerînd că în fierbător se găsește, la un moment oarecare, cantitatea L de lichid în fierbere, cu compoziția x_1 în component volatil, pentru care vaporii în echilibru cu lichidul au compoziția y_1 în component volatil și că, după ce s-a evaporat cantitatea dL de lichid, concentrația lichidului a devenit $(x-dx)$ și concentrația vaporilor a devenit $(y-dy_1)$ se poate scrie următoarea ecuație, reprezentînd bilanțul componentului volatil:

$$dx_1 = (L-dL)(x_1-dx_1) + (dL)(y_1-dy_1) \quad (27.56)$$

Prin dezvoltare, neglijarea infiniților mici de-al doilea ordin și separarea variabilelor, se obține ecuația lui *Rayleigh*:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{y_1 - x_1} \quad (27.57)$$

Integrînd între condițiile inițială și finală, se obține:

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \int_f^i \frac{dx_1}{y_1 - x_1} \quad (27.57)$$

L_i și L_f sînt cantitățile, în moli, inițială și finală, de lichid din fierbător.

În condițiile de mai sus, cantitățile pot fi exprimate în moli sau în kilograme, iar concentrațiile în fracții molare sau în procente de masă.

Pentru integrarea ecuației (27.57) există mai multe posibilități, în funcție de modul în care este cunoscută relația de echilibru dintre x_1 și y_1 :

a) *Cînd curba de echilibru este cunoscută.* Dacă relația dintre x_1 și y_1 este dată de curba de echilibru, se trasează prin puncte curba avînd ca ordonată inversul diferenței $(y_1 - x_1)$ și ca abscisă x_1 . Planimetrînd suprafața de sub această curbă între abscisele x_i și x_f (concentrațiile inițială și finală ale lichidului), se obține valoarea integralei și, mai departe, cantitatea de lichid rămasă în fierbător cînd concentrația lichidului a ajuns x_f . Diferența $(y_1 - x_1)$ este distanța (măsurată pe verticală) dintre curba de echilibru și diagonală diagrama din fig. 27.16, a.

Exemplu. Prin distilare simplă, discontinuă se reduce cantitatea de $L_i = 100$ mol amestec de benzen și toluen, care, inițial, avea concentrația de 70 % mol benzen, pînă cînd concentrația amestecului ajunge la 20 % mol benzen. Să se determine: a) cantitatea finală L_f a lichidului și 2) concentrația medie a distilatului.

Cu ajutorul diagramei de echilibru din fig. 27.16, a se determină diferențele $y_1 - x_1$ pentru diferite valori ale lui x_1 ; valorile inverse, $1/(y_1 - x_1)$, ale acestor diferențe se înscriu în funcție de x_1 , obținîndu-se curba din fig. 27.16, b.

Planimetrînd suprafața (hașurată) de sub curba din fig. 27.16, b, între $x_1 = 0,7$ și $x_f = 0,2$, se obține:

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \int_{0,7}^{0,2} \frac{dx_1}{y_1 - x_1} = 2,542$$

de unde:

$$\lg L_f = \lg 100 - \frac{2,542}{2,303} = 0,897$$

sau, cantitatea finală a amestecului:

$$L_f = 7,87 \text{ mol} \quad (27.58)$$

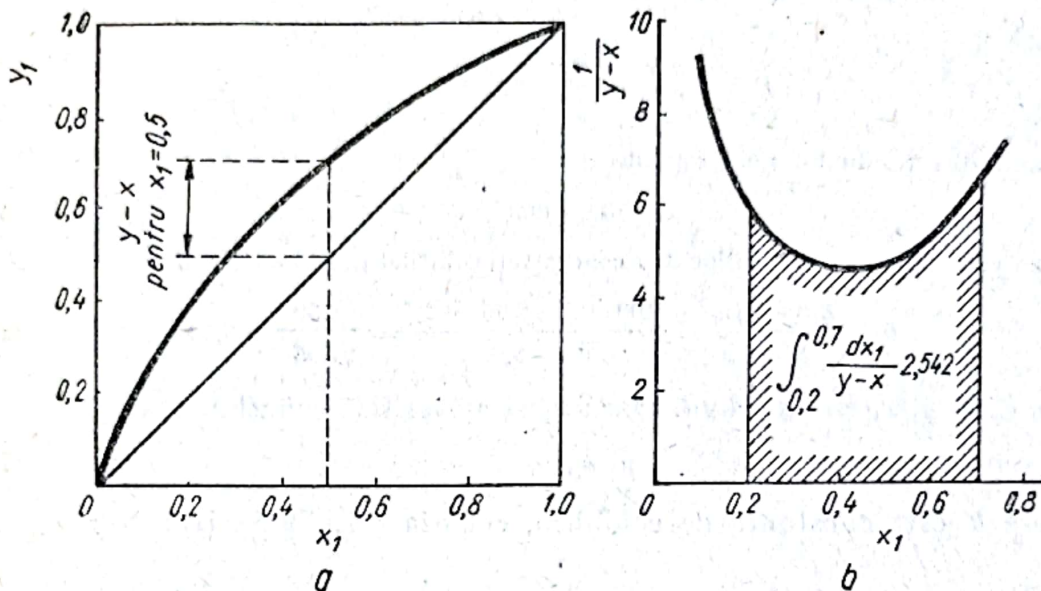


Fig. 27.16. Diagrama pentru rezolvarea exemplului de la p. 94.

Notînd cu y_1 concentrația (fracția molară) a benzenului în distilat (condensat), se obține dintr-un bilanț de materiale:

$$L_i x_i = L_f x_f + (L_i - L_f) y_1 \quad (27.59)$$

de unde:

$$y_1 = \frac{L_i x_i - L_f x_f}{L_i - L_f} = \frac{100 \cdot 0,7 - 7,87 \cdot 0,2}{100 - 7,87} = \frac{68,43}{98,13} \quad (27.60)$$

sau, concentrația distilatului (fracția molară):

$$y_1 = 0,743 \quad (27.61)$$

b) Cînd volatilitatea relativă este constantă. Dacă volatilitatea relativă a componentelor amestecului poate fi considerată constantă, rezultă din ecuațiile (27.57) și (27.16):

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - x}$$

sau

$$\begin{aligned} \ln \frac{L_i}{L_f} &= \int_{x_f}^{x_i} \frac{(1-x) + \alpha x}{(\alpha - 1)x(1-x)} dx = \frac{1}{\alpha - 1} \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{x} - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{1-x} \\ \lg \frac{L_i}{L_f} &= \frac{1}{\alpha - 1} \left(\lg \frac{x_i}{x_f} + \alpha \lg \frac{1-x_f}{1-x_i} \right) \end{aligned} \quad (27.62)$$

Exemplu. Să se rezolve problema din exemplul precedent, cu ajutorul ecuației (27.62). În intervalul de concentrații 0,2–0,7 fracție molară, valoarea medie a volatilității relative este 2,45 (v. tabelul 27.1).

Înlocuind datele cunoscute în ecuația (27.62) se obține:

$$\lg \frac{100}{L_f} = \frac{1}{2,45-1} \left(\lg \frac{0,7}{0,2} + 2,45 \lg \frac{1-0,2}{1-0,7} \right) = 0,689(0,544 + 2,45 \cdot 0,426) = 1,094$$

de unde:

$$\frac{100}{L_f} = 12,42$$

Cantitatea reziduului final este deci:

$$L_f = 8,05 \text{ mol} \quad (27.63)$$

Din ecuația (27.59) rezultă pentru concentrația distilatului (fracție molară):

$$y_1 = \frac{L_i x_i - L_f x_f}{L_i - L_f} = \frac{100 \cdot 0,7 - 8,05 \cdot 0,2}{100 - 8,05} = \frac{68,39}{91,95} = 0,744 \quad (27.64)$$

c) Cînd y_1/x_1 este constant. Dacă x_1 și y_1 verifică ecuația:

$$y_1 = kx_1 \quad (27.65)$$

în care k este constanta de echilibru, ecuația (27.57) devine:

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \frac{1}{k-1} \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{x} = \frac{1}{k-1} \ln \frac{x_i}{x_f}$$

sau

$$\lg \frac{L_i}{L_f} = \frac{1}{k-1} \lg \frac{x_i}{x_f} \quad (27.66)$$

Relația (27.65) implică o variație neglijabilă a presiunii de vapori P_1 în intervalul de temperatură în care se face distilarea amestecului. Ca urmare, ecuația (27.66) se aplică numai cînd acest interval de temperatură este restrîns. Metoda nu poate fi deci folosită pentru exemplul rezolvat cu metodele precedente.

27.2.1.2. Amestecuri multiple. Considerînd că în fierbător se găsește cantitatea L dintr-un amestec format din A moli component A , B moli component B ș.a.m.d., rezultă:

$$L = A + B + C + \dots \quad (27.67)$$

Dacă se vaporizează cantitatea dL din acest amestec:

$$dL = dA + dB + dC + \dots$$

$dA, dB, \dots$ fiind numărul de moli de componenți $A, B, \dots$ vaporizați. Concentrațiile (fracțiile molare) în lichid sînt:

$$x_A = \frac{A}{L}; \quad x_B = \frac{B}{L}; \quad x_C = \frac{C}{L} \text{ etc.}$$

iar în vapori:

$$y_A = \frac{dA}{dL}; \quad y_B = \frac{dB}{dL}; \quad y_C = \frac{dC}{dL} \text{ etc.}$$

Problema se rezolvă ușor când se poate aplica legea lui Henry:

$$y_A = k_A x_A; y_B = k_B x_B; y_C = k_C x_C \text{ etc.}$$

în tot intervalul de distilare.

Cu ajutorul ecuațiilor precedente se deduce:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dL} &= k_A \frac{A}{L} \\ \frac{dB}{dL} &= k_B \frac{B}{L} \\ \text{etc.} \end{aligned} \quad (27.68)$$

Împărțind între ele câte două ecuații se obțin relații de forma:

$$\frac{dA}{dB} = \frac{k_A}{k_B} \frac{A}{B} \quad (27.69)$$

și întrucât $k_A/k_B = \alpha_{AB}$, unde α_{AB} este volatilitatea relativă a componentelor A și B, se obține, după separarea variabilelor:

$$\frac{dA}{A} = \alpha_{AB} \frac{dB}{B} \quad (27.70)$$

După integrare rezultă:

$$\lg \frac{B_i}{B_f} = \alpha_{BA} \lg \frac{A_i}{A_f} \quad (27.71)$$

și, asemănător:

$$\lg \frac{B_i}{B_f} = \alpha_{BC} \lg \frac{C_i}{C_f} \quad (27.72)$$

etc.

Exemplu. Amestecul: propan (10,8 mol) + butan (67,4 mol) + pentan (21,8 mol) este distilat la presiunea de $1,013 \cdot 10^5$ Pa (670 torr) până când jumătate din butan este vaporizat. Să se calculeze compoziția amestecului rămas în fierbător, considerînd că amestecul este ideal.

Punctul inițial de fierbere, t_i . Temperatura la care amestecul dat începe să fiarbă se calculează prin încercări, pînă cînd, la o anumită temperatură, suma presiunilor de vapori ale componentelor este egală cu presiunea totală de $1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 torr) sub care se face fierberea. Ultima încercare, cu temperatura de $-6,1^\circ\text{C}$, este redată în tabelul 27.6. Această temperatură, la care suma presiunilor parțiale este de $1,017 \cdot 10^5$ Pa (765 torr) poate fi acceptată ca fiind temperatura inițială de fierbere.

Punctul final de fierbere, t_f . Se apreciază temperatura finală de fierbere, rămînînd să fie verificată ulterior. Temperatura finală de $7,2^\circ\text{C}$ a fost confirmată de calcule ulterioare.

Volatilități relative. Se determină, cu ajutorul tabelelor, presiunile de vapori ale componentelor la temperaturile t_i și t_f și se calculează volatilitățile relative la aceste temperaturi. Se calculează apoi media (aritmetică) a acestor volatilități:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{BA} \text{ la } -6,1^\circ\text{C} &= \frac{620}{2950} = 0,310 \\ \alpha_{BA} \text{ la } 7,2^\circ\text{C} &= \frac{1010}{4400} = 0,230 \end{aligned} \right\} \alpha_{BA \text{ medie}} = 0,220$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{BC} \text{ la } -6,1^\circ\text{C} &= \frac{620}{135} = 4,59 \\ \alpha_{BC} \text{ la } 7,2^\circ\text{C} &= \frac{1010}{250} = 4,04 \end{aligned} \right\} \alpha_{BC \text{ medie}} = 4,32$$

Rezolvarea exemplului de la pag. 97

Componenți		Propan (A)	Butan (B)	Pentan (C)	Total
Inițial (temperatura $-6,1^{\circ}\text{C}$)					
Compoziția x_i	% mol	10,8	67,4	21,8	100,0
idem	fr. mol	0,108	0,674	0,218	1,000
Presiunea de vapori P_i	torr	2 950	620	135	—
idem	Pa	$3,93 \cdot 10^5$	$0,827 \cdot 10^5$	$0,80 \cdot 10^5$	—
Presiunea parțială p_i	torr	319	417	29	765
idem	Pa	$0,425 \cdot 10^5$	$0,556 \cdot 10^5$	$3 870$	$1,020 \cdot 10^5$
Final (temperatura $7,2^{\circ}\text{C}$)					
Rămas după distilare	mol	0,46	33,70	18,57	52,73
Concentrația x_f	fr. mol	0,009	0,639	0,352	1,000
Presiunea de vapori P_f	torr	4 400	1 010	250	—
idem	Pa	$3,87 \cdot 10^5$	$1,35 \cdot 10^5$	$0,333 \cdot 10^5$	—
Presiunea parțială p_f	torr	36	645	88	768
idem	Pa	$4 800$	$0,86 \cdot 10^5$	$0,117 \cdot 10^5$	$1,024 \cdot 10^5$
Experimental					
Concentrația x_f	fr. mol	0,006	0,630	0,364	1,000

Cantitatea finală de amestec. Aplicând ecuațiile (27.71) și (27.72) cu volatilitățile medii calculate mai sus și ținând seama că distilarea se termină când cantitatea de butan (componentul B) a ajuns la jumătate ($B_f = 0,5 B_i$), se obține:

$$\lg \frac{B_i}{B_f} = \alpha_{BA} \lg \frac{A_i}{A_f}$$

sau

$$\lg 2 = 0,220 \lg \frac{10,8}{A_f}$$

de unde, propan în amestecul final:

$$A_f = 0,462 \text{ mol}$$

Asemănător pentru pentan:

$$C_f = 18,57 \text{ mol}$$

Cantitatea finală de amestec va fi:

$$\text{propan} = A_f = 0,462 \text{ mol}$$

$$\text{butan} = 0,5 B_i = 33,70 \text{ mol}$$

$$\text{pentan} = C_f = 18,57 \text{ mol}$$

$$\text{Total amestec final} = 52,73 \text{ mol}$$

Verificarea temperaturii finale, t_f . Temperatura finală sau punctul final de fierbere se calculează — ca și temperatura inițială — determinând temperatura la care suma presiunilor parțiale de vapori ale componentelor este egală cu presiunea sub care se face fierberea. Ultima încercare ($t_f=7,2^\circ\text{C}$) este redată în tabelul 27.6.

Comparație cu rezultatele experimentale. În ultimul rând al tabelului 27.6 sînt trecute și rezultatele experimentale obținute la distilarea amestecului din acest exemplu. Diferențele față de rezultatele calculate provin din erorile de analiză, din abaterile de la legea lui Raoult și din variația volatilităților (considerate constante).

27.3. Distilarea în echilibru sau integrală

Dacă vaporii rezultați prin fierberea amestecului nu sînt evacuați pe măsură ce se formează, ca la distilarea diferențială, ci sînt menținuți în contact cu lichidul din care au provenit, sistemul lichid-vapori se găsește tot timpul în echilibru. Această operație care se aplică mult ca operație continuă, în regim staționar, de exemplu la distilarea țiteiului se numește *distilare în echilibru* sau *distilare integrală* sau *distilare flash*. Țiteiul inițial este încălzit trecîndu-l prin țevile unui cuptor tubular la o temperatură convenabilă, astfel încît, la ieșirea din țevile cuptorului, produsul să conțină proporția dorită de vapori. Vaporii sînt separați de lichid după ieșirea din cuptor.

Pentru un amestec binar se obține dintr-un bilanț total:

$$F = V + L$$

și, din bilanțul parțial al componentului volatil, ținînd seama că aceasta se găsește cantitativ în produsele rezultate;

$$Fx_i = Vy + Lx$$

de unde:

$$\frac{V}{F} = \frac{x_i - x}{y - x} \quad (27.73)$$

În aceste ecuații:

F este debitul amestecului inițial, mol/h;

V — debitul vaporilor rezultați, mol/h;

L — debitul lichidului rezultat, mol/h;

x_i — fracția molară a componentului mai volatil, în amestecul inițial;

y — fracția molară a componentului mai volatil, în vaporii rezultați;

x — fracția molară a componentului mai volatil, în lichidul rezidual.

Ecuația (27.73) care conține necunoscutele x și y se rezolvă punînd condiția de echilibru între x și y ; această condiție este dată, de exemplu, în diagrama de echilibru. Soluția se obține prin încercări succesive.

27.4. Rectificarea continuă a amestecurilor binare

Rectificarea continuă este o succesiune de distilări și condensări rezultate din schimbul de căldură și de masă între vapori și refluxul lichid, care circulă în contracurent prin coloana de rectificare. Rectificarea continuă este o ope-

rație în regim staționar; amestecul care trebuie separat în componenții săi prin rectificare intră cu debit constant și cu temperatură constantă în coloana de rectificare; cele două fracțiuni rezultate ies din coloană de asemenea cu debite și temperaturi constante; în orice punct al coloanei de rectificare, debitele, concentrațiile, temperatura și presiunea rămân constante după ce coloana a intrat în regimul normal de fracționare.

O coloană de rectificare este astfel construită, încît să realizeze un contact cît mai bun între cele două faze: vaporii și refluxul (lichidul), pentru ca schimbul de căldură și de masă între faze să apropie fazele cît mai mult de starea de echilibru termodinamic.

27.4.1. Rectificarea amestecurilor binare în coloane cu talere

Elementele principale ale coloanelor de rectificare cu talere sînt: a) fierbătorul (blazul), b) coloana de rectificare propriu-zisă, cu talere, c) condensatorul și d) răcitorul de distilat (fig. 27.24).

Amestecul care trebuie rectificat este introdus pe un anumit teler al coloanei, curge din teler în teler pierzînd treptat componentul mai volatil și ajunge în fierbător, unde este parțial vaporizat (prin fierbere), iar restul este evacuat ca fracțiune grea (reziduu); vaporii rezultați din fierbător servesc pentru vaporizarea componentului (sau componentilor mai volatili) din lichidul (refluxul) care curge în contracurent. În trecerea lor prin coloană, compoziția vaporilor variază de la compoziția corespunzătoare fracțiunii grele (la baza coloanei), pînă la compoziția fracțiunii ușoare (la vîrfurile coloanei). Vaporii sînt condensați total (dar fără răcire) în condensatorul coloanei; o parte din condensat este readus, ca reflux, în coloană, iar restul condensatului este evacuat, ca distilat (fracțiunea ușoară), după ce trece printr-un răcitor. Rolul refluxului este să condenseze, cu precădere, componenții grei ai vaporilor. Prin condensarea vaporilor grei de către reflux și prin vaporizarea, cu precădere, a componentilor ușori din reflux de către vaporii — operații repetate pe fiecare teler al coloanei — rezultă separarea, mai mult sau mai puțin înaintată, a amestecului inițial în două fracțiuni.

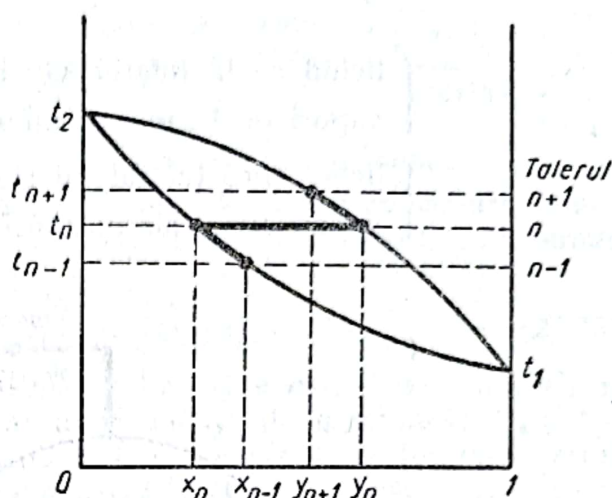
În coloanele cu talere, contactul principal între faze se realizează pe telerul coloanei; între talere se face separarea picăturilor de lichid antrenat de vaporii.

27.4.2. Telerul teoretic

Studiul coloanelor de rectificare cu talere se bazează pe conceptul telerului teoretic. Telerul teoretic este o unitate ideală de contact: din contactul între refluxul care cade de pe telerul imediat superior și vaporii care se ridică de pe telerul imediat inferior, *telerul teoretic produce vaporii și lichidul în echilibru termodinamic*. Diagrama de fierbere din fig. 27.17 explică noțiunea de teler teoretic: refluxul telerului superior ($n-1$) are compoziția x_{n-1} și temperatura t_{n-1} , vaporii telerului inferior ($n+1$) au compoziția y_{n+1} și temperatura t_{n+1} ; acest reflux și acești vaporii (care nu sînt în echilibru termodinamic) ajung în contact pe telerul n , cu temperatura t_n , unde vaporii mai calzi ($t_{n+1} > t_n$) cedează căldură lichidului mai rece ($t_{n-1} < t_n$) evaporînd componenții mai vo-

latili din lichid care, în același timp, condensează o parte din componentii grei ai vaporilor¹. Din acest contact rezultă un lichid (reflux) cu compoziția x_n și vaporii cu compoziția y_n , ambele faze cu aceeași temperatură t_n . Condiția ca talerul n să fie taler teoretic este ca x_n și y_n să corespundă echilibrul termodinamic lichid-vapori.

Fig. 27.17. Diagrama de fierbere pentru explicarea conceptului de taler teoretic.



27.4.2.1. Determinarea numărului de talere teoretice. Caracteristica principală a coloanelor de rectificare este numărul de talere teoretice. Realizarea oricărei separări prin rectificare necesită un anumit număr de talere teoretice; eficacitatea de separare a coloanelor se exprimă prin numărul ei de talere teoretice.

O separare se caracterizează prin componentii și compoziția amestecului, distilatului (fracțiunii ușoare) și reziduului (fracțiunii grele).

Între debitele și compozițiile amestecului și fracțiunilor rezultate există următoarele relații:

— din bilanțul de materiale:

$$F = D + W \quad (27.74)$$

— din bilanțul parțial al componentului volatil:

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W \quad (27.75)$$

F este debitul (specific) de alimentare cu amestec inițial, raportat la un mol de distilat;

D — debitul de distilat; de obicei se raportează celelalte debite la $D=1$;

W — debitul specific al reziduului, raportat la un mol de distilat ($D=1$);

x — concentrația (fracția molară) a lichidului, în component volatil. Indicii F , D , W se referă la alimentare, distilat și reziduu.

Dintre metodele pentru determinarea numărului de talere teoretice necesare unei separări date sînt descrise, în continuare, cele mai folosite.

¹ Talerele coloanei se notează cu 1, 2, 3, ... începînd de la virful coloanei pînă la talerul de alimentare cu amestec de separat și cu 1', 2', 3', ... de la fierbător pînă la talerul de alimentare. Pentru simplificarea scrierii, se notează x și y , în loc de x_1 și y_1 , concentrația componentului volatil în lichid și, respectiv, în vapori.

a) *Metoda grafică McCabe-Thiele*. Aceasta este încă metoda curentă pentru determinarea numărului de talere necesare separării amestecurilor binare în coloanele de rectificare.

α) *Bilanțuri de materiale*: pe telerul n al coloanei de rectificare intră și ies următoarele fluide (fig. 27.18):

		Cantitatea	Compoziția
— Intră	lichid de la telerul superior	L_{n-1}	x_{n-1}
	vapori de la telerul inferior	V_{n+1}	y_{n+1}
— Ies	lichid spre telerul inferior	L_n	x_n
	vapori spre telerul superior	V_n	y_n

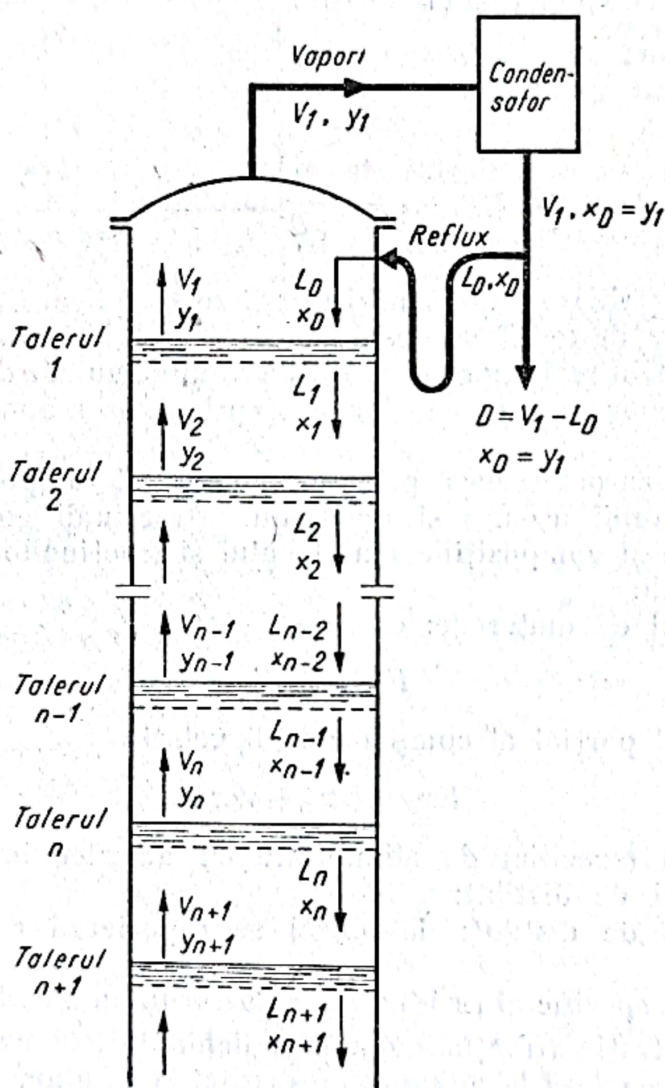


Fig. 27.18. Schiță pentru bilanțul de materiale pe telerul n al unei coloane de rectificare.

Bilanțul de materiale pe telerul n este dat de ecuația:

$$V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (27.76)$$

iar bilanțul componentului volatil, pe talerul n , de ecuația:

$$V_{n+1}y_{n+1} + L_{n-1}x_{n-1} = V_n y_n + L_n x_n \quad (27.77)$$

β) *Bilanțul termic.* Pe talerul n intervin următoarele călduri:

Q_a — căldura de vaporizare a vaporilor V_{n+1} ;

Q_b — căldura sensibilă în intervalul $(t_{n+1} - t_n)$ a vaporilor V_{n+1} ;

Q_c — căldura sensibilă în intervalul $(t_n - t_{n-1})$ a lichidului L_{n-1} ;

Q_d — căldura de amestec;

Q_e — căldura de vaporizare a vaporilor V_n ;

Q_f — pierderi de căldură, în exterior, prin peretele coloanei.

Luînd cu semnul plus căldurile care intră pe talerul n și cu semnul minus căldurile care ies din acest taler, bilanțul termic net pe talerul n corespunde ecuației:

$$Q_a + Q_b + Q_d = Q_c + Q_e + Q_f \quad (27.78)$$

Dacă diferența de temperatură dintre talere este destul de mică, Q_b și Q_c sînt neglijabile; de asemenea se consideră neglijabile și căldurile Q_d și Q_f . Aceste neglijări de termeni nu introduc — de cele mai multe ori — erori sensibile așa cum rezultă dacă se scrie ecuația (27.78) în forma:

$$Q_a + (Q_b - Q_c) = Q_e + (Q_f - Q_d)$$

unde parantezele reprezintă diferențe între mărimi mici.

Rămîne:

$$Q_a = Q_e \quad (27.79)$$

sau

$$V_{n+1}l_{n+1} = V_n l_n \quad (27.80)$$

în care, l_{n+1} și l_n sînt căldurile molare de vaporizare ale vaporilor V_{n+1} și V_n .

Metoda *McCabe-Thiele* se aplică la amestecurile binare ale căror componenți au călduri de vaporizare egale¹. În aceste cazuri, căldurile de vaporizare ale vaporilor sînt egale indiferent de compoziția lor. Rezultă atunci $l_n = l_{n+1}$ și:

$$V_{n+1} = V_n = V = \text{constant} \quad (27.81)$$

ceea ce înseamnă că debitul molar de vaporii este același în toată lungimea coloanei, *coloana lucrează cu vaporizare molară constantă*.

Introducînd acest rezultat în ecuația (27.76), rezultă:

$$L_{n-1} = L_n = L = \text{constant} \quad (27.82)$$

însemnînd că debitul molar al lichidului (refluxului) este același în toată lungimea coloanei: *coloana lucrează cu reflux molar constant*.

Cu ultimele două rezultate (27.81) și (27.82), ecuația (27.77) devine:

$$V y_{n+1} + L x_{n-1} = V y_n + L x_n$$

¹ Se poate aplica metoda *McCabe-Thiele* și la amestecurile binare ale căror componenți nu au căldurile de vaporizare egale, dacă se dau componenților mase moleculare fictive, astfel alese, încît să îndeplinească condiția egalității căldurilor molare de vaporizare.

sau

$$\frac{y_n - y_{n+1}}{x_{n-1} - x_n} = \frac{L}{V} \quad (27.83)$$

Pentru primul taler al coloanei ($n=1$), ecuația (27.83) este:

$$\frac{y_1 - y_2}{x_0 - x_1} = \frac{L}{V} \quad (27.84)$$

Vaporii de pe talerul 1 trec în condensatorul coloanei și, după condensarea lor totală, se întorc parțial — ca reflux — în coloană; compoziția vaporilor condensați și deci a refluxului este egală cu compoziția x_D a distilatului (v. și fig. 24):

$$y_1 = x_0 = x_D \quad (27.85)$$

ar ecuația (27.84) devine:

$$\frac{x_D - y_2}{x_D - x_1} = \frac{L}{V} \quad (27.86)$$

pentru talerul $n=2$:

$$\frac{y_2 - y_3}{x_1 - x_2} = \frac{L}{V} \quad (27.87)$$

pentru talerul $n=3$:

$$\frac{y_3 - y_4}{x_2 - x_3} = \frac{L}{V} \quad (27.88)$$

etc. pînă la talerul de alimentare cu amestec inițial.

γ) *Drepte de operație*:

— *Dreapta de concentrare*. Punctele de coordonate $x_1y_1, x_2y_2, \dots, x_ny_n, \dots$ reprezentînd compoziția lichidului și compoziția vaporilor pe talerele teoretice ale coloanei sînt situate pe curba de echilibru.

Se demonstrează mai jos că punctele de coordonate $x_0y_1, x_1y_2, \dots, x_ny_{n+1}, \dots$ reprezentînd compoziția lichidului și a vaporilor între două talere, sînt coliniare.

Ecuațiile (27.84), (27.87) și (27.88) arată că dreptele care unesc:

— punctul D (de coordonate x_0y_1) cu punctul a (de coordonate x_1y_2),
— punctul a (de coordonate x_1y_2) cu punctul b (de coordonate x_2y_3),
— punctul b (de coordonate x_2y_3) cu punctul c (de coordonate x_3y_4) etc.
au același coeficient unghiular (L/V) și trec prin cîte un punct comun cu dreptele vecine. Rezultă că toate aceste drepte sînt în prelungire și că deci formează o dreaptă unică. Această dreaptă se numește *dreaptă de operație*¹ pentru partea superioară a coloanei (deasupra talerului de alimentare); se mai numește și *dreaptă de concentrare* (pentru că, în partea superioară a coloanei, lichidul se concentrează în component mai volatili).

¹ Linii de operație (drepte sau curbe) care, ca și liniile de echilibru, intervin în studiul tuturor operațiilor unitare formate dintr-o succesiune de procese similare, repetate. Liniile de echilibru conțin punctele reprezentative ale fazelor sistemului în unitățile de contact, considerate ideale, adică realizînd echilibrul termodinamic al fazelor, iar liniile de operație conțin punctele care reprezintă relația dintre starea fazelor între două unități ideale de contact.

Ținând seamă de egalitățile (27.85), coordonatele punctului D sînt $x_0 = x_D$ și $y_1 = x_D$. Rezultă că dreapta de concentrare trece prin punctul D situat pe diagonala diagramei (v. fig. 27.19).

Ecuția dreptei de concentrare, cu înclinația (L/V) și trecînd prin punctul D , este:

$$y - x_D = \frac{L}{V} (x - x_D) \quad (27.89)$$

și, pentru că dintr-un bilanț de materiale în partea superioară a coloanei rezultă:

$$V = L + 1 \quad (27.90)$$

ecuția dreptei de concentrare ia forma:

$$y - x_D = \frac{L}{L+1} (x - x_D) \quad (27.91)$$

Ordonata la origine a dreptei de concentrare este:

$$y^0 = \frac{1}{L+1} x_D \quad (27.92)$$

— *Dreapta de epuizare* este dreapta de operație pentru partea inferioară a coloanei, între fierbător și talerul de alimentare. Semnificația și ecuația dreptei de epuizare se deduc în același mod ca pentru drepte de concentrare, cu deosebirea că se adaugă la debitul L de lichid (reflux) și debitul F al lichidului de alimentare (raportat la un mol de distilat D).

În locul punctului D reprezentînd distilatul (fracțiunea ușoară) apare punctul W reprezentînd reziduul (fracțiunea grea), cu coordonatele $x'_0 = x_W$ și $y' = x_W$, situat deci pe diagonala diagramei de echilibru.

Denumirea dreptei de epuizare este îndreptățită de faptul că, în partea inferioară a coloanei, lichidul care curge spre fierbător pierde treptat componentul ușor.

Ecuția dreptei de epuizare se deduce din ecuația (27.89) în care se înlocuiește L cu $L+F$ și x_D cu x_W :

$$y - x_W = \frac{L+F}{V} (x - x_W) \quad (27.93)$$

și, împreună cu ecuația (27.90),

$$y - x_W = \frac{L+F}{L+1} (x - x_W) \quad (27.94)$$

Ordonata la origină a dreptei de epuizare este:

$$y^{0'} = \frac{1-F}{L+1} x_W \quad (27.95)$$

Ordonata la origine a dreptei de epuizare este negativă pentru că $F > 1$.

8) *Punctul de intersecție între dreapta de concentrare și dreapta de epuizare* se găsește rezolvînd sistemul de ecuații al celor două drepte care se intersectează (27.91) și (27.94).

Se scriu ecuațiile în forma:

$$y = \frac{L}{L+1}x + \frac{1}{L+1}x_D$$

$$y = \frac{L+F}{L+1}x + \frac{1-F}{L+1}x_W$$

de unde,

$$Lx + x_D = (L+F)x - (F-1)x_W$$

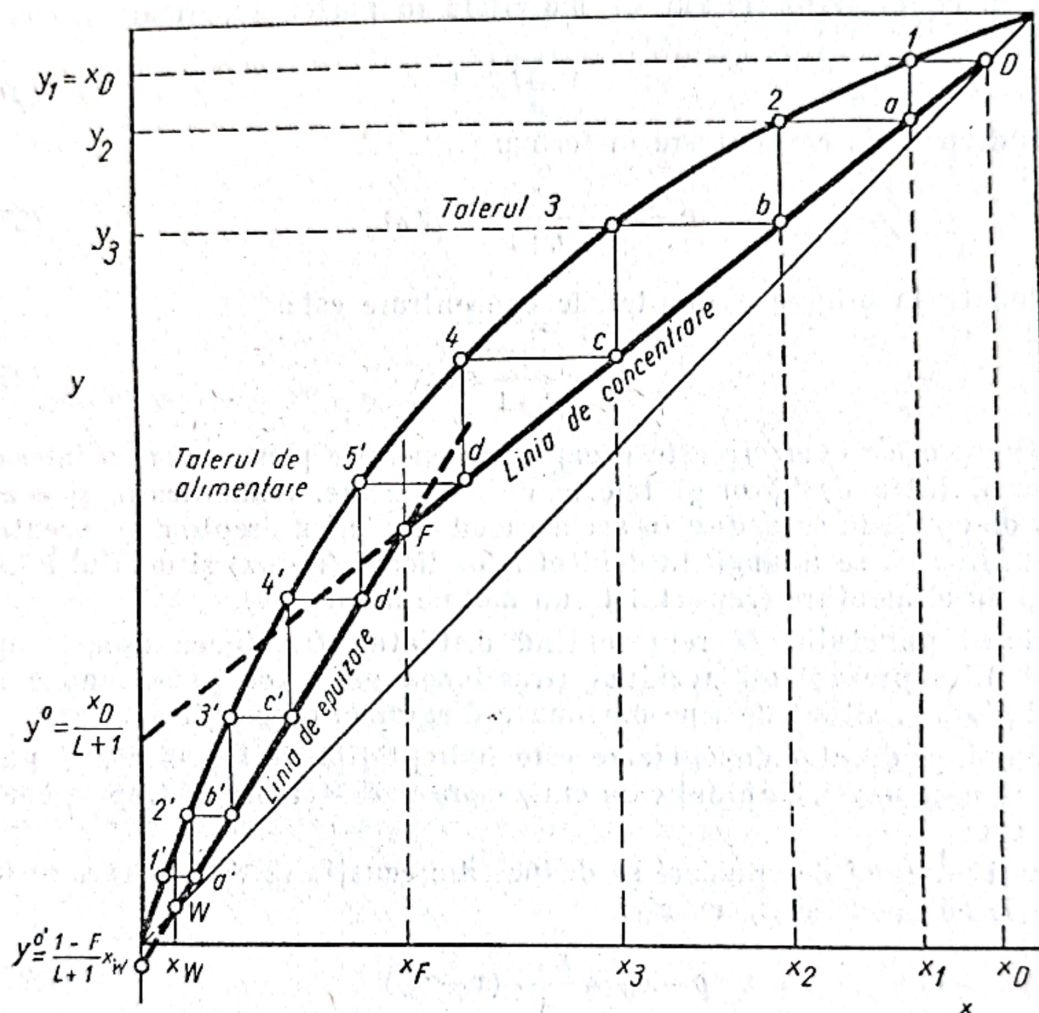


Fig. 27.10. Determinarea numărului de talere teoretice prin metoda grafică McCabe-Thiele.

și pentru că, dintr-un bilanț de materiale pe întreaga coloană, $F-1=W$,

$$x_D = Fx - Wx_W \quad (27.96)$$

Comparînd această ecuație cu ecuația (27.75), în care $D=1$ rezultă că abscisa punctului de intersecție este:

$$x = x_F \quad (27.97)$$

și deci cele două drepte de operație (dreapta de concentrare și dreapta de epuizare) se intersectează pe verticala punctului x_F (concentrația de alimentare).

ε) *Construcția grafică*, pe baza considerațiilor precedente, pentru determinarea numărului de talere teoretice pentru o separare dată se aplică în modul următor (fig. 27.19):

1) Se trasează, la scară destul de mare, curba de echilibru a amestecului binar care trebuie separat în componenții săi.

2) Se fixează pe axa absciselor diagramei de echilibru punctele x_F , x_D , x_W , adică concentrația (fracția molară) a amestecului de alimentare, concentrația fracțiunii ușoare (distilatul) și concentrația fracțiunii grele (reziduul); prin aceasta se definește grafic separarea cerută pentru care urmează să se determine numărul necesar de talere teoretice.

3) Se duc verticale prin punctele x_F , x_D , x_W și se notează cu W punctul în care verticala din x_W intersectează diagonală și cu D punctul în care verticala din x_D intersectează diagonală.

4) Se trasează dreapta de concentrație folosind două din următoarele trei proprietăți ale ei:

- trece prin punctul D ,
- are înclinația $L/(L+1)$,
- are ordonata la origine $x_D/(L+1)$.

Prin aceasta se definesc condițiile de distilare, adică refluxul cu care se lucrează. O discuție mai amplă a valorii refluxului se va face la pag. 108.

5) Se trasează dreapta de epuizare folosind două din următoarele patru proprietăți ale ei:

- trece prin punctul W ,
- are înclinația $(L+F)/(L+1)$,
- are ordonata la origine $x_W(1-F)/(L+1)$,
- este concurentă cu dreapta de concentrare și cu verticala în x_F .

De obicei se folosesc prima și ultima din aceste proprietăți.

6) Se trasează *linia în trepte*: începînd din punctul D , se duce o orizontală pînă la curba de echilibru fixînd aici punctul (1) reprezentativ al echilibrului pe primul taler (coordonate $x_1, y_1 = x_1, x_D$), de aici se duce o verticală în jos pînă la linia de concentrare fixînd la intersecție punctul a reprezentativ al lichidului (refluxului) și vaporilor între primul și al doilea taler (coordonate x_1, y_2); se duce apoi, din nou, o orizontală pînă la curba de echilibru, o verticală pînă la dreapta de concentrare ș.a.m.d., fixînd punctele 2, 3, ... reprezentative ale echilibrului lichid-vapori pe talerele secțiunii de concentrare a coloanei și punctele $b, c, \dots$ reprezentative ale lichidului și vaporilor între două talere vecine. Trasarea liniei în trepte se continuă pînă la verticală în x_F ; dincolo de această linie, porțiunile verticale ale liniei în trepte se trasează pînă la linia de epuizare, obținîndu-se, pe curba de echilibru, punctele reprezentative ale echilibrelor pe talerele secțiunii de epuizare a coloanei ..., $3', 2', 1'$ și, pe linia de epuizare, punctele ..., c', b', a' corespunzătoare stărilor dintre talere. Linia în trepte se oprește după ce trece (spre stînga) de verticala în W .

7) Numărul de talere teoretice pentru realizarea separării propuse se determină numărînd porțiunile orizontale ale liniei în trepte.

În exemplul din fig. 27.19, separarea necesită nouă talere teoretice, dintre care patru în secțiunea de concentrare și cinci în secțiunea de epuizare; alimentarea cu amestec inițial se face pe talerul al cincilea al coloanei (numărate de la vîrfurile coloanei).

ζ) *Reflux minim, reflux total*: înclinația dreptei de concentrare sau coeficientul ei unghiular $L/(L+1)$ și deci numărul de talere teoretice variază cu mărimea refluxului. În fig. 27.20 sînt trasate cîteva poziții ale liniei de concentrare:

— Linia aD (orizontală) corespunde unui reflux nul; nefiind reflux nu se poate vorbi de rectificare.

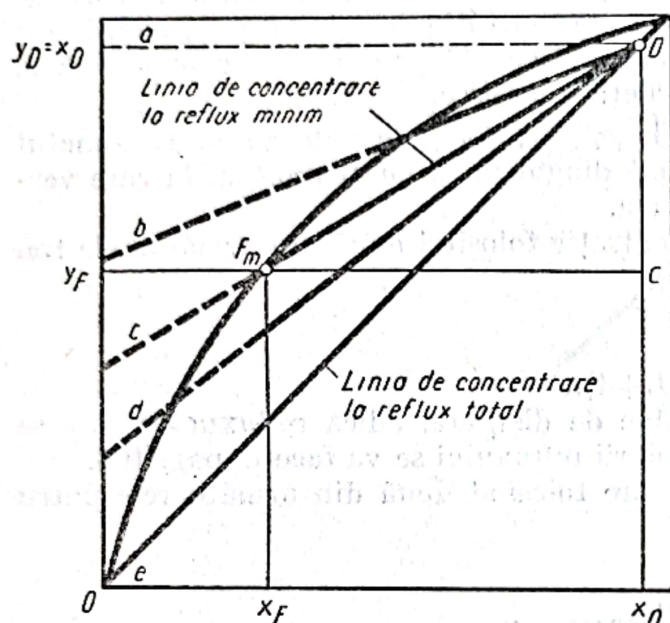


Fig. 27.20. Reflux minim, reflux total. Determinarea refluxului minim.

— Linia bD corespunde la un reflux prea mic pentru a putea realiza separarea propusă; linia intersectează curba de echilibru la o concentrație $x > x_F$.

— Linia cD corespunde la refluxul minim: linia de concentrare intersectează curba de echilibru pe verticala din x_F . Încercînd construcția grafică pentru determinarea numărului de talere, se găsește că, la acest reflux, separarea este în principiu posibilă, dar că are nevoie de un număr foarte mare de talere.

— Linia dD , între linia cD și diagonală diagramei, corespunde la un reflux normal: în acest domeniu va fi căutat refluxul optim.

— Linia eD , adică diagonală diagramei, corespunde la *refluxul total* sau *infini* (limita raportului $L/(L+1)$ pentru $L = \infty$ este egală cu 1, deci cu înclinarea diagonalei). În aceste condiții, numărul de talere teoretice necesare pentru realizarea separării este minim. Refluxul total (sau infinit) înseamnă că întreaga cantitate de lichid rezultată din condensarea vaporilor ieșiți la vârful coloanei este readusă, ca reflux, în coloană: producția coloanei este zero.

Refluxul minim și refluxul total sînt cele două extreme între care o coloană poate funcționa. Precizarea refluxului optim, între aceste două limite, se face pe considerente economice (v. 27.4.2.4).

Valoarea refluxului minim se calculează scriind tangenta unghiului DFC :

$$\operatorname{tg} \widehat{DFC} = \frac{L_m}{L_m + 1} = \frac{x_D - y_F}{x_D - x_F}$$

de unde

$$L_m = \frac{x_D - y_F}{y_F - x_F} \quad (27.98)$$

L_m este valoarea refluxului minim, iar x_F și y_F sînt coordonatele punctului F din fig. 27.20.

b) *Metoda grafică cu ajutorul diagramei entalpie-concentrație (Ponchon).* Metoda precedentă folosește ipoteza simplificatoare care neglijează influența unor mărimi termice asupra rectificării: căldura de amestec este considerată zero, căldurile molare de vaporizare sînt considerate egale. Uneori aceste simplificări introduc erori importante.

Următoarea metodă care folosește diagrama entalpie-concentrație (h, x) ține seamă de proprietățile termice ale componentilor și ale amestecului și — ca urmare — elimină erorile principale.

Diagrama entalpie-concentrație, descrisă la 27.1.1.6, conține:

- curba h', x : entalpia lichidului în funcție de compoziția lichidului și
- curba h'', y : entalpia vaporilor în funcție de compoziția vaporilor.

Dintr-un bilanț de materiale pentru partea superioară a coloanei deasupra unui taler oarecare și incluzînd condensatorul, se obține, raportînd la unitatea de distilat ($D=1$)¹:

$$Vy = Lx + x_D \quad (27.99)$$

și, pentru că $V=L+1$, rezultă:

$$(L+1)y = Lx + x_D \quad (27.100)$$

sau

$$L = \frac{x_D - y}{y - x}$$

sau încă

$$L+1 = \frac{x_D - x}{y - x} \quad (27.101)$$

V este cantitatea (moli) de vapori pe mol de distilat;

L — cantitatea (moli) de reflux pe mol de distilat;

x — concentrația (molară) a lichidului (în component volatil) între două talere ale porțiunii de concentrare a coloanei (deasupra talerului de alimentare);

y — concentrația vaporilor idem;

x_D — concentrația distilatului în component volatil.

Un bilanț termic pentru partea superioară a coloanei se exprimă prin ecuația:

$$Vh'' = Lh' + h'_D + q_R \quad (27.102)$$

h'' este entalpia vaporilor între două talere vecine în porțiunea de concentrare a coloanei;

h' — entalpia lichidului, idem;

¹ Întregul calcul se poate face pe bază de cantități molare, fracții molare, entalpii molare etc. sau pe bază de kilograme, % de masă, entalpii specifice (pe unitate de masă) etc.

h'_D — entalpia distilatului;
 q_R — căldura de condensare pe unitatea de distilat.
 Înlocuind V cu $(L+1)$, rezultă:

$$[(L+1)h'' = Lh' + h'_D + q_R$$

sau

$$(L+1)h'' - (L+1-1)h' = h'_D + q_R = \text{const.}$$

sau

$$h' + (L+1)(h'' - h') = h'_D + q_R = \text{const.}$$

și, împreună cu ecuația (27.101):

$$h' + \frac{x_D - x}{y - x} (h'' - h') = h'_D + q_R = \text{const.} \quad (27.103)$$

Partea stângă a ultimelor trei ecuații este constantă pentru că $(h'_D + q_R)$ este independentă de talerul la care se referă.

Condiția ca punctele cu coordonatele x_1y_1 , x_2y_2 , y_3x_3 să fie coliniare este:

$$\frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} = \frac{x_3 - x_1}{y_3 - y_1}$$

sau

$$y_1 + \frac{x_3 - x_1}{x_2 - x_1} (y_2 - y_1) = y_3 \quad (27.104)$$

Comparînd între ele ecuațiile (27.103) și (27.104), rezultă că în diagrama entalpie-concentrație (fig. 27.6) următoarele trei puncte sînt coliniare, independent de talerele la care ecuațiile se referă:

- un punct, cu coordonatele h' , x , pe curba de fierbere,
- un punct, cu coordonatele h'' , y , pe curba de condensare,
- un punct fix, numit *pol superior*, cu coordonatele fixe $(h'_D + q_R)$, x_D .

Acest rezultat însemnează că dreapta care unește punctele reprezentînd starea lichidului (h' , x) și starea vaporilor (h'' , y) între două talere teoretice vecine, din porțiunea superioară (de concentrare), trec printr-un punct fix (numit polul superior) de coordonate $(h'_D + q_R)$, x_D . Prin polul superior P_D trec deci toate dreptele care reprezintă starea lichidului și a vaporilor între talerele coloanei în porțiunea de concentrare; aceste drepte se numesc *linii secționale*. Polul superior, fiind în legătură cu relația dintre starea fluidelor între talerele coloanei, are un rol asemănător cu cel al dreptei de operație pentru porțiunea superioară a coloanei și este deci echivalent dreptei de concentrație din metoda McCabe-Thiele.

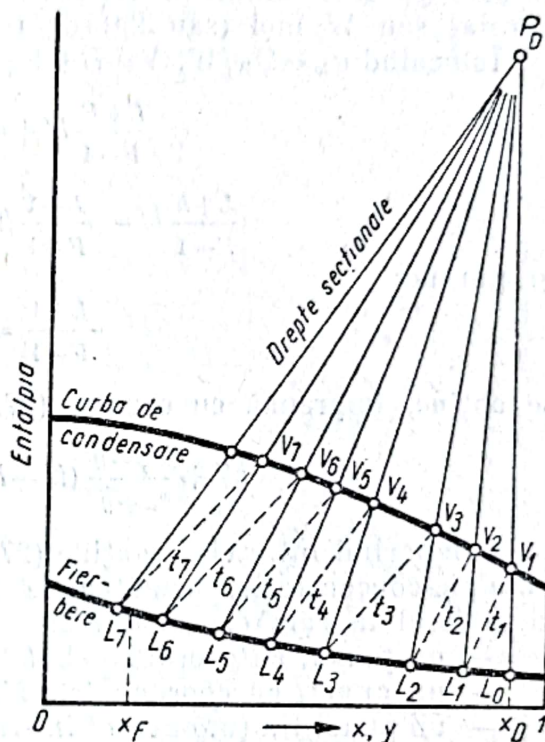
Aceleași considerații sînt valabile și deasupra primului taler al coloanei; aici, vaporii y_1 care se ridică de pe primul taler și refluxul x_0 introdus în coloană au aceeași compoziție x_D (v. ecuația 27.85). Linia secțională pentru spațiul de deasupra primului taler va fi deci o verticală (în x_D) trecînd prin polul P_D și prin punctele L_0 și V_1 care reprezintă starea fluidelor deasupra primului taler al coloanei. Distanța dintre punctele V_1 și L_0 reprezintă căldura evacuată de apa de răcire pentru condensarea distilatului (un mol sau un kilogram de

distilat), iar distanța dintre punctele P_D și V_1 reprezintă căldura evacuată de apa de răcire pentru condensarea refluxului care revine în coloană.

Determinarea numărului de talere teoretice se face cu ajutorul conodelor și dreptelor secționale (fig. 27.21).

Pornind de la vârful coloanei, refluxul L_0 are compoziția x_D egală cu compoziția y_1 a vaporilor care se ridică de pe talerul 1; punctul reprezentativ al acestor vapori va fi V_1 la intersecția verticalei în x_D cu curba de condensare.

Fig. 27.21. Determinarea numărului de talere teoretice în coloana de concentrare.



Punctul L_1 reprezentativ al lichidului care pleacă de pe talerul teoretic 1 și care este deci în echilibru cu vaporii V_1 se găsește la intersecția conodei t_1 care trece prin V_1 cu curba de fierbere. Între talerul 1 și 2, starea fluidelor este dată de dreapta secțională care trece prin L_1 și care fixează, prin punctul V_2 , starea vaporilor formați pe talerul 2. Se continuă, în același mod, fixând punctele $L_2, L_3, \dots$ cu ajutorul conodelor și punctele $V_3, V_4, \dots$ cu ajutorul liniilor secționale, pînă cînd ultima conodă depășește x_F , concentrația amestecului inițial de alimentare. Numărul talerelor teoretice corespunde numărului conodelor folosite în construcția grafică descrisă mai sus. Trasarea conodelor prin punctele $V_1, V_2, \dots$ se face prin interpolare (v. 27.1.1.6).

Pentru secțiunea de epuizare (sub punctul de alimentare cu amestec inițial) se face un raționament asemănător.

Un bilanț al componentului volatil în partea inferioară a coloanei furnizează ecuația:

$$(L+F)x = Wx_w + Vy \quad (27.105)$$

în care x și y sînt concentrațiile lichidului și vaporilor între două talere oarecare din secțiunea de epuizare a coloanei. Înlocuind $V=L+1$ și $W=F-1$, se obține:

$$(L+F)x = (F-1)x_w + (L+F)y - (F-1)y$$

sau

$$\frac{L+F}{F-1} = \frac{x_w - y}{x - y} \quad (27.106)$$

Dintr-un bilanț în aceeași secțiune a coloanei rezultă:

$$(L+F)h' + Q_w = Wh_w + Vh'' \quad (27.107)$$

în care Q_w este căldura introdusă în fierbător pentru un mol (sau un kg) de distilat sau W mol (sau kg) de reziduu.

Înlocuind $q_w = Q_w/W$, $V = L+1$ și $W = F-1$, ecuația (27.107) devine:

$$\frac{L+F}{F-1} h' + q_w = F'_w + h'' \frac{L+1}{F-1}$$

$$\frac{L+h}{F-1} h' - \frac{L+1}{F-1} h'' = h'_w - q_w = \text{const.}$$

și punînd:

$$\frac{L+1}{F-1} = \frac{L+F}{F-1} - 1$$

se obține, împreună cu ecuația (27.106):

$$h'' + \frac{x_w - y}{x - y} (h' - h'') = h'_w - q_w = \text{const.} \quad (27.108)$$

Comparînd între ele ecuațiile (27.102) și (27.108), rezultă că, în diagrama entalpie-concentrație, următoarele trei puncte sînt coliniare, independent de talerul la care ele se referă:

- un punct, cu coordonatele h'' , y , pe curba de condensare;
- un punct, cu coordonatele h' , x , pe curba de fierbere;
- un punct fix (numit *pol inferior*) cu coordonatele $(h'_w - q_w)$, x_w .

Se găsește deci, și pentru secțiunea de epuizare a coloanei, un rezultat asemănător cu cel pentru secțiunea de concentrare; dreapta care unește punctele reprezentînd starea lichidului (h' , x) și starea vaporilor (h'' , y) între două talere teoretice ale secțiunii de epuizare trece printr-un punct fix (numit *polul inferior*, de coordonate $(h'_w - q_w)$, x_w . Prin acest punct trec toate liniile secționale pentru secțiunea de epuizare a coloanei.

Starea lichidului din fierbător este reprezentată de punctul P_w de abscisă x_w pe curba de fierbere (fig. 27.22); starea vaporilor care se formează în fierbător este reprezentată prin punctul P_w de intersecție al conodei (izotermei t_B) din punctul P_w cu curba de condensare.

Pentru determinarea numărului de talere teoretice, în secțiunea de epuizare, se continuă trasarea alternativă de linii secționale și conode pînă la depășirea punctului P_w , cu deosebirea că, pentru secțiunea de epuizare, liniile secționale se duc prin *polul inferior* P_w .

Un bilanț de materiale pentru întreaga coloană, un bilanț al componentului volatil și un bilanț termic dau ecuațiile:

$$F = 1 + W \quad (27.109)$$

$$Fx_F = x_D + Wx_w \quad (27.110)$$

$$Fh'_F + Wq_w = h'_D + Wh'_w + q_B \quad (27.111)$$

Din eliminarea lui F și W din aceste ecuații rezultă ecuația:

$$h'_F + \frac{x_D - x_F}{x_W - x_F} [(h'_W - q_W) - h'_F] = h'_D + q_B \quad (27.112)$$

care exprimă (v. ecuația 27.104) coliniaritatea următoarelor trei puncte:

- punctul F de alimentare, cu coordonatele x_F, h'_F ,
- polul inferior P_W , cu coordonatele $x_W, (h'_W - q_W)$,
- polul superior P_D , cu coordonatele $x_D, (h'_D - q_R)$.

Dreapta $P_W P_D$ (fig. 27.22) care trece prin aceste trei puncte se numește *dreaptă principală*; această proprietate a diagramei entalpie-concentrație este analoagă condiției de concurență a dreptei de concentrare, a dreptei de epuizare și a verticalei în x_F , de la metoda McCabe-Thiele (v. pag. 106).

Distanțele $P_W F$, $F P_D$, $P_W P_D$ sînt proporționale cu cantitatea (debitul) de fracțiune ușoară (distilat), de fracțiune grea (reziduu) și de amestec alimentat în coloană.

Dreapta principală reprezintă și un bilanț termic al coloanei; cunoscînd starea amestecului de alimentare (punctul F), starea distilatului (punctul D) și starea rezidului (punctul W), se poate deduce — din poziția punctului P_W — căldura necesară pentru încălzirea fierbătorului.

În diagrama entalpie-concentrație, refluxul este egal cu raportul dintre distanțele $V_1 P_D$ și $L_0 V_1$. După poziția polului superior, refluxul poate să varieze între zero (cînd polul coincide cu punctul V_1) și infinit (refluxul total). Realizarea unei separări impuse prin x_F, x_D, x_W nu este însă posibilă pentru orice reflux. Numărul de talere necesar separării este cu atît mai mic cu cît diferența între inclinațiile conodelor și ale liniilor secționale este mai mare. Numărul talerelor devine infinit cînd direcția uneia dintre conode coincide cu direcția liniei secționale. Pe această proprietate a diagramei entalpie-concentrație se bazează determinarea refluxului minim. Refluxul minim corespunde poziției polului superior, rezultată din prelungirea conodei care are panta cea mai mare; de obicei aceasta este conoda punctului de alimentare (conoda lui x_F).

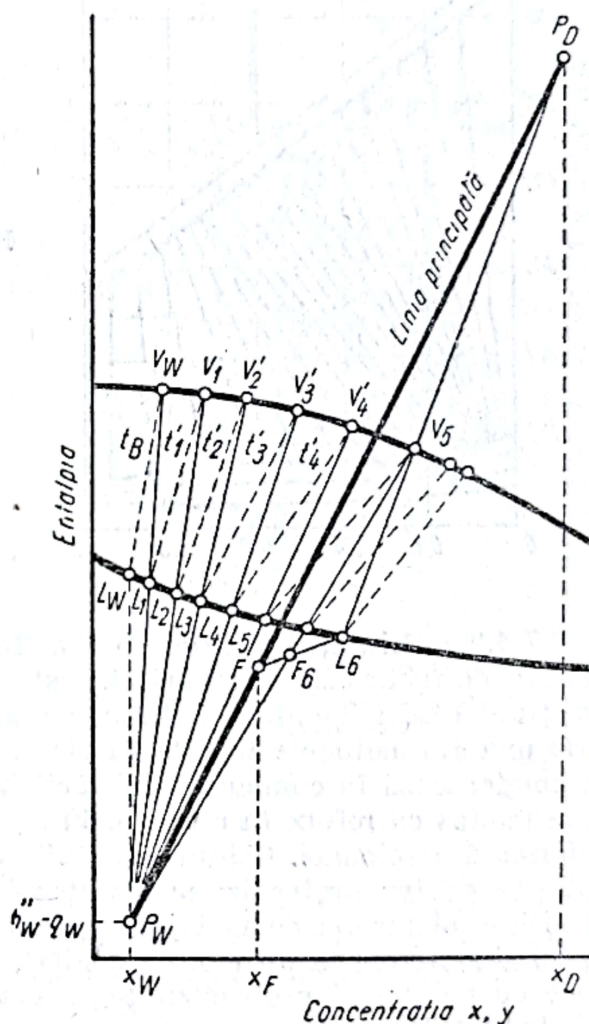


Fig. 27.22. Dreapta principală în diagrama entalpie-concentrație.

Refluxul care permite separarea se găsește între refluxul minim și refluxul total, rămânând să fie determinat pe considerații economice (v. 27.4.2.4).

Pentru refluxul total, polul P_D este la infinit; liniile secționale sînt paralele și perpendiculare pe axa absciselor. La reflux total, numărul de talere este minim.

În fig. 27.23, se dă diagrama entalpie-concentrație pentru amestecul etanol-apă.

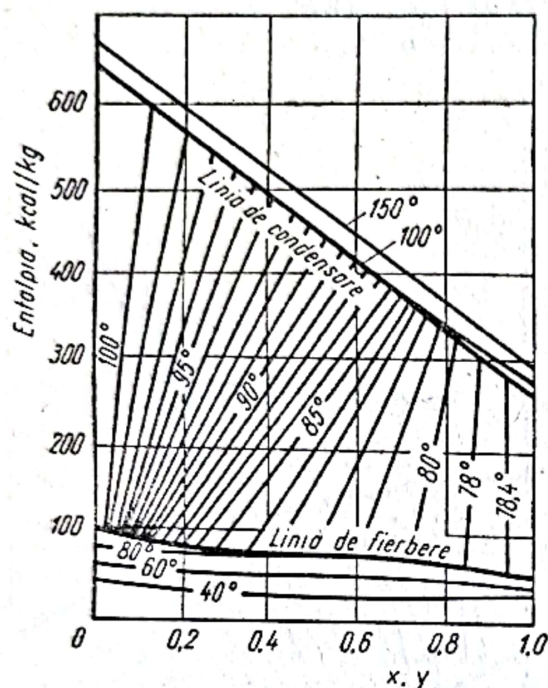


Fig. 27.23. Diagrama entalpie-concentrație pentru amestecul etanol-apă.

27.4.2.2. Bilanțul termic. În fig. 27.24 este reprezentată schița unei instalații de rectificare continuă. Amestecul care trebuie să fie separat în două fracțiuni este alimentat continuu pe unul din talerele coloanei, determinat prin una din metodele arătate; la vârful coloanei distilă fracțiunea ușoară care se condensează în condensatorul răcit indirect cu apă; o parte din condensat este readus ca reflux în coloană. Frațiunea grea este evacuată pe la partea inferioară a coloanei. Căldura sensibilă a celor două fracțiuni este, de obicei, folosită pentru preîncălzirea amestecului de alimentare.

Bilanțul termic de mai jos cuprinde coloana cu fierbătorul și condensatorul și se referă la un mol de distilat, $D=1$; se consideră că alimentarea se face cu amestecul preîncălzit pînă la temperatura de fierbere și că reziduul și distilatul au, de asemenea, temperatura de fierbere. În această ipoteză (fig. 27.25), bilanțul termic corespunde ecuației:

$$Ah_A'' + FH_F = H_D + WH_W + q_R + Ah_A' \quad (27.113)$$

și, pentru că,

$$F = 1 + W$$

$$q_R = V_{r_D} = (1 + L)r_D$$

se obține:

$$Ah_A'' + (1 + W)H_F = H_D + WH_W + (1 + L)r_D + Ah_A'$$

și, după regroupare,

$$A(h_A'' - h_A') = (1+L)r_D + W(H_W - H_F) - (H_F - H_D)$$

sau

$$Ar_A = (1+L)r_D + W(H_W - H_F) - (H_F - H_D) \quad (27.114)$$

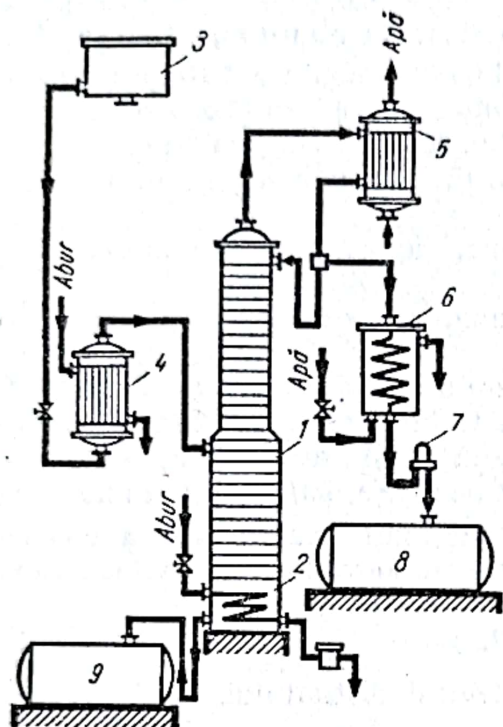


Fig. 27.24. Instalație de rectificare continuă:

1 — coloană de rectificare; 2 — fierbător; 3 — rezervor de alimentare; 4 — preîncălzitor; 5 — condensator; 6 — răcitor; 7 — lanternă de control; 8 — rezervor de distilat (fracțiunea ușoară); 9 — rezervor pentru reziduu (fracțiunea grea).

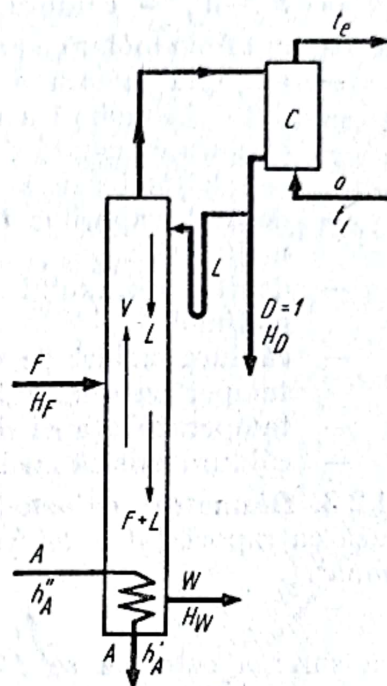


Fig. 27.25. Schemă pentru bilanțul termic al coloanelor de rectificare.

Această ecuație a bilanțului termic se poate simplifica dacă se ține seamă de ordinul de mărime mic al ultimelor două paranteze (care cuprind diferențe dintre entalpii de lichide) față de ceilalți termeni ai ecuației, care cuprind călduri de vaporizare; ecuația simplificată este:

$$Ar_A = (1+L)r_D \quad (27.115)$$

Cantitatea de abur necesară pentru obținerea unui mol de distilat este:

$$A = (1+L) \frac{r_D}{r_A} \quad (27.116)$$

iar cantitatea apei de răcire este:

$$a = (1+L) \frac{r_D}{c_m(t_e - t_i)} = A \frac{r_A}{c_m(t_e - t_i)} \quad (27.117)$$

În aceste ecuații:

- F — este cantitatea de amestec inițial pentru un mol de distilat, mol/mol;
 W — cantitatea de reziduu corespunzând la un mol de distilat, mol/mol;
 a — cantitatea de apă de răcire pentru un mol de distilat, kg/mol;
 h''_A — entalpia aburului (saturat), la intrarea în fierbător, kJ/kg sau kcal/kg;
 h'_A — entalpia condensatului la ieșirea din fierbător, kJ/kg sau kcal/kg;
 $r_A = h''_A - h'_A$ — căldura de vaporizare a aburului, kJ/kg sau kcal/kg;
 H_F — entalpia molară a amestecului de alimentare, kJ/mol sau kcal/mol;
 H_D — entalpia molară a distilatului, kJ/mol sau kcal/mol;
 H_W — entalpia molară a reziduului, kJ/mol sau kcal/mol;
 q_R — căldura evacuată de apa de răcire, raportată la un mol de distilat, kJ/mol sau kcal/mol;
 V — debitul vaporilor în coloană, raportat la un mol de distilat, mol/mol;
 L — debitul refluxului în coloană, raportat la un mol de distilat, mol/mol;
 r_D — căldura molară de vaporizare a distilatului, kJ/mol sau kcal/mol;
 t_i — temperatura apei de răcire la intrarea în răcitor, °C;
 t_0 — temperatura apei de răcire la ieșirea din răcitor, °C;
 c_m — căldura masică medie a apei de răcire, kJ/(kg·K) sau kcal/(kg·K).

27.4.2.3. **Diametrul coloanei.** Aria secțiunii transversale a coloanei se calculează ca raport între debitul volumetric al vaporilor și viteza vaporilor în coloană¹.

$$S = Q_v / w_v \quad (27.118)$$

Dacă sarcina coloanei se dă prin debitul distilatului, debitul vaporilor este:

$$Q_v = \frac{22,4}{3600} \frac{P}{M} (1+L) \frac{t+273}{273} \frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \quad (27.119)$$

Diametrul coloanei este dat de relația:

$$D = 2\sqrt{S/\pi}$$

S este aria secțiunii transversale a coloanei, m²;

Q_v — debitul volumetric al vaporilor, m³/s;

w_v — viteza vaporilor în secțiunea transversală a coloanei, m/s;

P — sarcina (producția) coloanei = debitul distilatului, kg/h;

L — refluxul raportat la un mol de distilat, mol/mol;

t — temperatura medie (aritmetică) între temperatura de la vârful și de la fierbătorul coloanei, °C;

p — presiunea medie (aritmetică) între presiunea de la vârful și de la fierbătorul coloanei, Pa;

M — masa moleculară medie a distilatului, kg/mol;

D — diametrul coloanei, m.

Rezultă că secțiunea și diametrul coloanei depind de valoarea refluxului (sînt proporționale cu $1+L$); la un reflux mare se poate admite că secțiunea și diametrul coloanei sînt proporționale cu refluxul.

¹ Pentru viteza vaporilor în coloană, v. 27.8.1.2.

27.4.2.4. **Refluxul optim.** Pentru a realiza o separare cerută de procesul tehnologic, o coloană poate fi proiectată ca să lucreze între două limite teoretice:

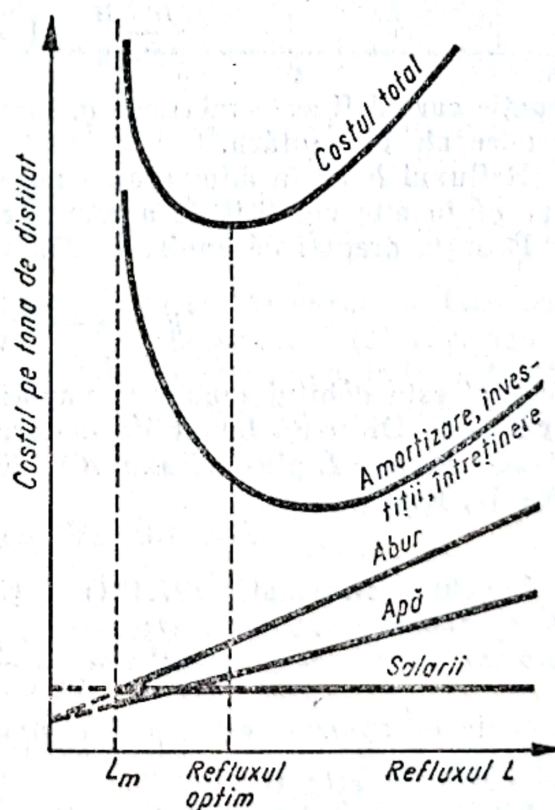
- cu reflux minim, când coloana trebuie să aibă un număr infinit de talere;
- cu reflux total, când coloana are un număr minim de talere, dar producție zero.

Între aceste două limite se găsește refluxul optim, adică refluxul cel mai convenabil din punct de vedere economic, concretizat prin costul unei tone de produs, ca sumă a elementelor prețului de cost.

Elementele principale ale prețului de cost pentru operația de rectificare sînt:

- 1) Amortizarea investițiilor plus costul întreținerii și reparațiilor, reprezentînd și ele o fracțiune a investițiilor. La reflux minim, coloana cu foarte multe talere costă foarte mult, dar costul scade repede cu creșterea refluxului (v. fig. 27.33), ca apoi să crească cînd secțiunea coloanei crește din cauza măririi debitului de vapori la reflux din ce în ce mai mare.
- 2) Costul aburului este o funcție liniară a refluxului, așa cum rezultă și din ecuația (27.116).
- 3) Costul apei de răcire, în condensatorul coloanei, este, de asemenea, o funcție liniară a refluxului, v. ecuația (27.117).
- 4) Costul manoperei nu variază sensibil cu refluxul.

Fig. 27.26. Determinarea refluxului optim.



Dacă într-o diagramă (fig. 27.26) se trasează curbele care reprezintă elementele prețului de cost în funcție de reflux, curba sumă, reprezentînd costul operației de rectificare, se obține prin însumarea ordonatelor celorlalte curbe. Această curbă are un minim a cărui abscisă este refluxul optim [2].

27.4.2.5. **Starea termică a alimentării coloanei.** În toate considerațiile precedente s-a admis că amestecul cu care este alimentată coloana se găsește în stare lichidă, la temperatura de fierbere. Din cauza posibilităților de încălzire sau de recuperare a unor deșeuri termice, amestecul de alimentare poate să se găsească în următoarele stări termice:

- 1) ca lichid sub temperatura de fierbere ($q > 1$);
- 2) ca lichid la temperatura de fierbere ($q = 1$);
- 3) ca amestec lichid + vapori saturați ($0 < q < 1$);
- 4) ca vapori saturați ($q = 0$);
- 5) ca vapori supraîncălziți ($q < 0$).

În starea 1), alimentarea ajunsă în coloană va condensa o parte din vaporii din coloană, măbind refluxul din secțiunea de epuizare a coloanei.

În starea 2), alimentarea nu va influența refluxul coloanei.

În stările 3), 4), 5), refluxul în secțiunea de epuizare a coloanei va fi diminuat.

Considerind că un mol de amestec de alimentare are entalpia H , căldura necesară pentru a-l aduce la fierbere va fi $(H' - H)$, în care H' este entalpia molară a lichidului la temperatura de fierbere. Dacă această căldură $(H' - H)$ este dată prin condensarea vaporilor care se ridică în coloană, cantitatea de condensat suplimentar va fi $(H' - H)/(H'' - H')$ în care H'' este entalpia molară a vaporilor saturați. Refluxul provenit din alimentarea coloanei cu un mol de amestec va fi:

$$\frac{H' - H}{H'' - H'} + 1 = \frac{H'' - H}{H'' - H'} = q \quad (27.120)$$

ecuație care definește mărimea q , înscrisă mai sus în dreptul diferitelor stări termice ale alimentării.

Refluxul F de la alimentarea normală (lichid la punctul de fierbere) devine qF în alte condiții de alimentare.

Ecuația dreptei de epuizare (27.93) ia în acest caz forma:

$$y - x_w = \frac{L + qF}{V'} (x - x_w) \quad (27.121)$$

unde V' este debitul molar de vapori în secțiunea inferioară (de epuizare) a coloanei. Dintr-un bilanț de materiale pe această secțiune, în care intră refluxul normal L plus refluxul din alimentare și ies vaporii V' și fracțiunea grea W , rezultă:

$$V' = L + qF - W$$

Înlocuind în ecuația (27.121) și ținând seamă că $W = F - 1$, se obține:

$$y - x_w = \frac{L + qF}{L + (q - 1)F + 1} (x - x_w) \quad (27.122)$$

Linia de epuizare este deci o dreaptă cu înclinația $\frac{L + qF}{L + (q - 1)F + 1}$, care trece prin punctul W .

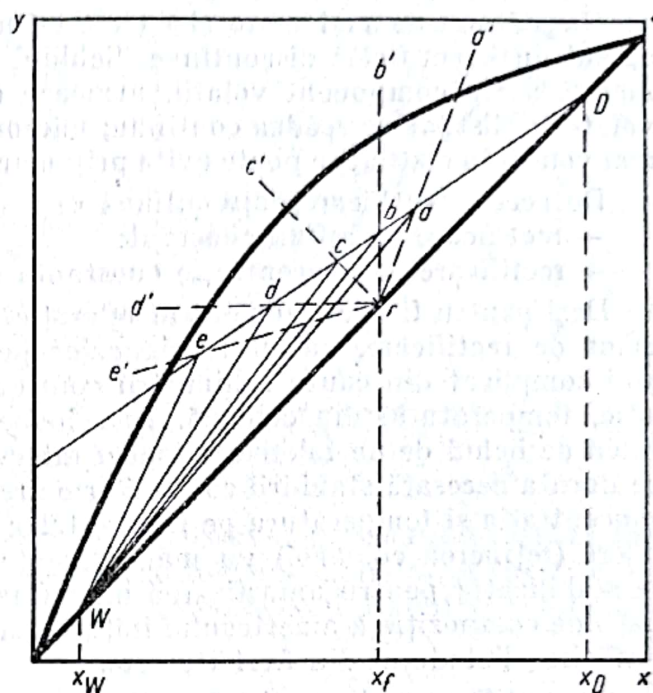
Eliminând pe L din ecuațiile dreptelor de operație (27.89) pentru dreapta de concentrare și (27.122) pentru dreapta de epuizare, se obține ținând seamă și de relația (27.75):

$$y = \frac{q}{q - 1} x + \frac{1}{q - 1} x_F \quad (27.123)$$

Dreptele reprezentate de această ecuație (pentru diferite valori ale lui q) au următoarele proprietăți:

— trec prin punctul de intersecție al celor două drepte de operație corespunzătoare unei anumite valori a lui q ;

Fig. 27.27. Dreptele de epuizare în diferite stări termice ale alimentării.



— intersectează verticala în x_F pe diagonala diagramei (pentru $x=x_F$ se obține $y=x_F$);

— coeficientul unghiular al acestor drepte este $q/(q-1)$.

Pozițiile acestor drepte, pentru diferite valori ale lui q sînt arătate în fig. 27.27.

Determinarea numărului de talere teoretice în aceste cazuri se face trăsînd dreapta corespunzătoare de epuizare pe baza ecuației (27.122) sau a construcției grafice cu ajutorul ecuației (27.123) și ducînd apoi linia în trepte ținînd seamă de poziția corespunzătoare a dreptei de epuizare.

27.5. Rectificarea discontinuă

Rectificarea discontinuă, în șarje, se folosește cînd cantitatea amestecului de rectificat este mică sau cînd acesta rezultă în șarje rareori de compoziție variabilă.

Rectificarea discontinuă este o operație în regim nestaționar: fierbătorul coloanei se încarcă cu o șarjă de amestec, care — după ce este adusă la fierbere — se rectifică pînă cînd conținutul de component ușor din fierbător scade la o limită, sub care operația nu mai corespunde procesului tehnologic sau nu mai este economică.

Coloana lucrează numai ca o coloană de concentrare (corespunzînd părții superioare, deasupra talerului de alimentare a coloanelor cu funcționare con-

tinuă); concentrația lichidului din fierbător variază de la x_F , egală cu concentrația inițială a amestecului, pînă la concentrația finală $x_W < x_F$ prescrisă de procesul tehnologic.

Cu un număr fix de talere, concentrația în component volatil al distilatului este cu atît mai mare cu cît concentrația acestui component în lichidul din fierbător este mai mare și cu cît refluxul este mai mare. Deoarece, în cursul unei rectificări discontinue, lichidul din fierbător devine din ce în ce mai sărac în component volatil, urmează că și concentrația componentului volatil în distilat va scădea continuu; micșorarea concentrației componentului mai volatil în distilat se poate evita prin mărirea continuă a refluxului.

De aceea, rectificarea discontinuă se execută în două alternative:

- rectificare cu reflux constant;
- rectificare cu concentrație constantă a distilatului.

Deși pentru fiecare moment al operației se aplică întreaga teorie a coloanelor de rectificare, calculul coloanelor pentru rectificare discontinuă este mai complicat din cauza schimbării continue a condițiilor de lucru (compoziție, temperatură) din coloană. În coloanele de rectificare continuă, cantitatea de lichid de pe talerele coloanei intervine ca parametru variabil numai pe durata necesară stabilirii condițiilor de regim staționar: din acest moment, concentrația și temperatura pe fiecare taler rămîn constante și lichidul de pe talere (reținerea coloanei) nu mai influențează operația de rectificare decît ca stabilizator pentru amortizarea unor fluctuații a condițiilor de lucru (variații de compoziție a amestecului inițial, variații ale debitului de abur pentru încălzirea lichidului din fierbător etc.).

La rectificarea discontinuă, reținerea coloanei intervine în calcul atunci cînd ea nu este neglijabilă în raport cu cantitatea de lichid din fierbător. Considerațiile următoare se fac în această ipoteză simplificatoare (reținere neglijabilă).

27.5.1. Rectificarea cu reflux constant

Imaginea funcționării unei coloane de rectificare discontinuă cu reflux constant rezultă din reprezentarea grafică *McCabe-Thiele* (v. fig. 27.19). O astfel de reprezentare pentru patru efecte (unități) de rectificare, adică trei talere teoretice și condensatorul, este redată în fig. 27.28.

Momentul inițial al rectificării corespunde liniei de operație $y_{0,1}D_1$ care se trasează prin încercări, astfel încît să îndeplinească condițiile: a) panta liniei $= L/(L+D)$ și b) numărul de porțiuni orizontale ale liniei în trepte duse între curba de echilibru și dreapta de operație astfel încît concentrația lichidului pe ultima treaptă (fierbător) să fie $x_{W,1} = x_F$, concentrația în component volatil a amestecului. Concentrația inițială a distilatului este $x_{D,1}$.

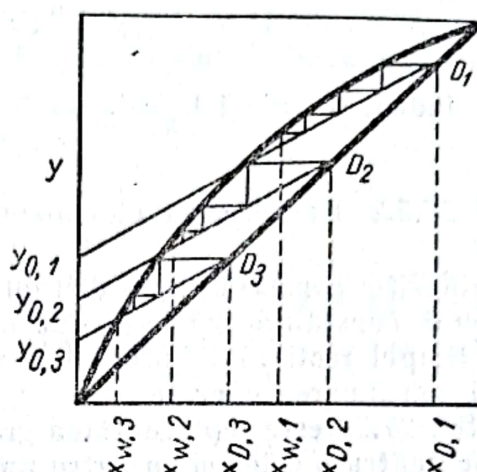
Un moment intermediar al rectificării corespunde dreptei de operație $y_{0,2}D_2$ paralelă cu dreapta $y_{0,1}D_1$; în acest moment compoziția distilatului este $x_{D,2} < x_{D,1}$ și compoziția lichidului în fierbător $x_{W,2} < x_{W,1}$.

Rectificarea discontinuă se termină cînd concentrația lichidului din fierbător a atins concentrația $x_{W,3} = x_W$; în acest moment, funcționarea coloanei corespunde dreptei de operație $y_{0,3}D_3$, paralelă cu cele precedente, concentrația distilatului a scăzut la $x_{D,3}$.

Dacă într-un interval infinitezimal de timp au distilat dD mol de lichid, cantitatea de lichid din fierbător a scăzut cu dW mol;

$$dD = -dW \quad (27.124)$$

Fig. 27.28. Diagrama McCabe-Thiele pentru rectificare discontinuă cu reflux constant.



În acest interval de timp, concentrația în component volatil a distilatului a scăzut de la x_D la $(x_D - dx_D)$, concentrația medie a distilatului fiind $(x_D - dx_D/2)$. Bilanțul componentului volatil se poate scrie, pentru intervalul de timp considerat, în forma:

$$dD \left(x_D - \frac{dx_D}{2} \right) = -d(Wx_W)$$

Dezvoltînd ultima ecuație și neglijînd diferențialele de al doilea ordin, se obține:

$$x_D dD = -x_W dW - W dx_W$$

sau, împreună cu ecuația (27.124),

$$x_D dW = x_W dW + W dx_W$$

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx_W}{x_D - x_W} \quad (27.125)$$

asemănătoare cu relația lui Rayleigh (27.7). Integrala ecuației (27.125):

$$\int_F^W \frac{dW}{W} = \int_{x_F}^{x_W} \frac{dx_D}{x_D - x_W}$$

sau

$$\ln \frac{F}{W} = \int_{x_W}^{x_F} \frac{dx_D}{x_D - x_W} \quad (27.126)$$

se rezolvă grafic într-o diagramă în care se notează valorile $1/(x_D - x_W)$ în funcție de x_W ; integrala $\ln(F/W)$ este egală cu aria suprafeței de sub curba trasată în diagramă, între abscisele x_W și x_F . Valorile $1/(x_D - x_W)$ ale ordonatelor rezultă din graficul McCabe-Thiele (fig. 27.28) citind perechile de valori

x_D și x_W care corespund la diferite momente ale funcționării coloanei (la diferite poziții ale dreptei de concentrare).

Media concentrației componentului volatil într-o fracțiune distilată rezultă din relația:

$$\bar{x} = \frac{W_n x_n - W_{n-1} x_{n-1}}{W_n - W_{n-1}} \quad (27.127)$$

în care indicii se referă la cele două limite între care se consideră fracționarea.

27.5.2. Rectificarea cu concentrație constantă a distilatului

Compoziția constantă x_D a distilatului în rectificarea discontinuă poate fi menținută constantă mărind continuu — după o anumită lege — refluxul în tot timpul rectificării, pînă cînd valoarea mare a refluxului face neeconomică continuarea operației.

În fig. 27.29 este reprezentarea grafică *McCabe-Thiele* aplicată la această operație pentru o coloană cu patru unități teoretice de rectificare. Aici, dreptele de operație, la diferite momente, trec toate prin punctul D , corespunzînd concentrației fixe x_D a distilatului, și au pante diferite, egale cu $L/(L+1)$ în care L este refluxul la momentul considerat. Ordonata la origine y_0 a dreptelor de operație este egală cu $x_D/(L+1)$. Concentrația pe ultimul taler corespunde, în fiecare moment, cu concentrația lichidului din fierbător x_W ; la începutul operației $x_W = x_F$.

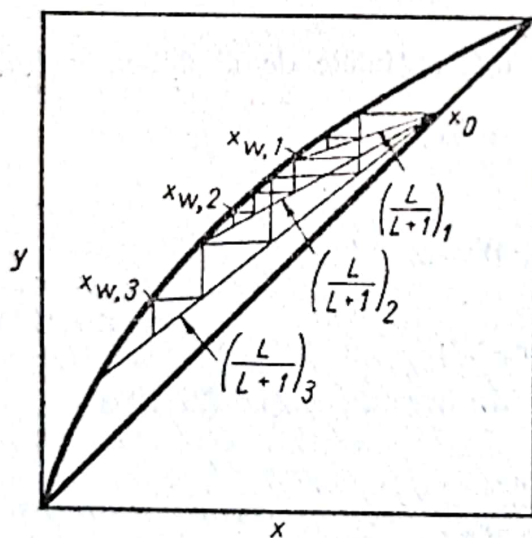


Fig. 27.29. Graficul *McCabe-Thiele* pentru rectificarea discontinuă cu menținerea constantă a compoziției distilatului.

Bilanțul de materiale între începutul operației (1) și un moment oarecare (2) este:

$$W_1 - W_2 = D$$

iar bilanțul componentului mai volatil:

$$W_1 x_{W,1} - W_2 x_{W,2} = D x_D$$

Din aceste ecuații rezultă:

$$W_1 x_{W,1} - (W_1 - D) x_{W,2} = D x_D$$

sau

$$D = W_1 \frac{x_{W,1} - x_{W,2}}{x_D - x_{W,2}} \quad (27.128)$$

Ultima ecuație dă numărul de moli de distilat (cu compoziția x_D) rezultat pînă în momentul cînd concentrația componentului volatil în lichidul din fierbător a scăzut de la concentrația inițială $x_{W,1} = x_F$ la concentrația $x_{W,2}$. Din aceeași ecuație se poate găsi compoziția lichidului din fierbător cînd au distilat D moli.

Căldura care trebuie furnizată în fierbător este:

$$Q = r \int_0^D (L+1) dD \quad (27.129)$$

în care r este căldura de vaporizare, iar L este refluxul (socotit pentru un mol de distilat). Integrala se rezolvă prin integrare grafică folosind datele furnizate de graficul din fig. 27.29 pentru diferite momente ale rectificării.

27.6. Rectificarea continuă a amestecurilor multiple

Un amestec multiplu este un amestec definit prin natura, numărul și concentrația componentilor. Pentru separarea celor n componenți ai unui amestec multiplu este nevoie de $n-1$ rectificări. În fig. 27.30 se dau ca exemplu cîteva posibilități pentru separarea celor patru componenți A, B, C, D (în ordinea descrescîndă a volatilității) ai unui amestec; indiferent de ordinea rectificărilor sînt necesare $4-1=3$ coloane sau, în general, $n-1$ rectificări pentru separarea a n componenți (fracțiuni).

Alternativa optimă este cea care necesită mai puțină căldură și coloane mai ieftine (cu diametrul mai mic). De obicei, această alternativă este cea care elimină mai curînd (la începutul procesului) componenții cu cea mai mare fracție molară în amestecul inițial.

La amestecurile binare, presiunea totală și concentrația unui component fixa concentrația celuilalt component, compoziția vaporilor și temperatura de fierbere. La amestecurile multiple intervine un număr mult mai mare de variabile. Calculul coloanelor de rectificare pentru amestecurile multiple este mai complicat decît cel al amestecurilor binare. Metodele curente se referă la amestecurile care pot fi tratate ca amestecuri ideale, pentru care echilibrul lichid-vapori al componentilor poate fi exprimat prin relația simplă $y = kx$.

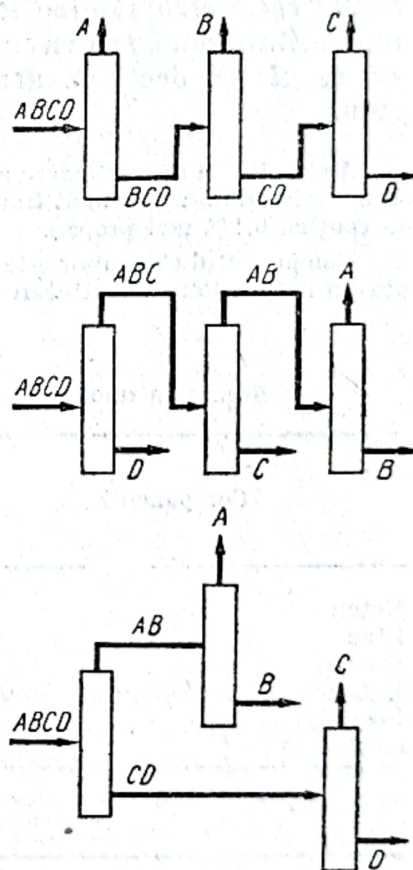


Fig. 27.30. Separarea componentilor unui amestec cuaternar prin rectificare.

27.6.1. Componenti cheie

Definirea fracțiunii unui amestec multiplu în două fracțiuni se face de preferință cu ajutorul componentilor cheie. Toți componentii amestecului multiplu inițial se găsesc — teoretic — în ambele produse (fracțiuni) ale rectificării; în mod practic însă, unii dintre componentii apar numai ca urme într-una sau în cealaltă dintre fracțiuni. Pe de altă parte, procesul tehnologic impune rectificării condiții care se traduc prin fixarea concentrațiilor unor componente în fracțiunile rezultate. Nu orice condiții de concentrație pentru mai mulți componente pot fi realizate printr-o singură rectificare când materia primă este impusă. De obicei se fixează concentrația maximă a celui mai greu component în fracțiunea ușoară și a celui mai ușor component din fracțiunea grea. Acești componente se numesc *componenti cheie*. *Componentul cheie ușor* trece în cea mai mare parte în fracțiunea ușoară și se găsește în concentrație mică sau urme în fracțiunea grea; în fracțiunea grea nu se găsesc componente mai ușori decât componentul cheie ușor decât ca urme. *Componentul cheie greu* rămâne în cea mai mare parte în fracțiunea grea și numai în cantitate mică sau ca urme trece în fracțiunea ușoară; în fracțiunea ușoară nu se găsesc decât ca urme componente mai grei decât componentul cheie greu.

Exemplu. Să se fracționeze amestecul cu compoziția molară din coloana 2 a tabelului 27.7, în două fracțiuni astfel încât fracțiunea ușoară să conțină 1,0 % mol butan, iar fracțiunea grea să conțină 0,1 % mol propan.

Componentul cheie ușor este deci propanul, iar componentul cheie greu este butanul. Compoziția fracțiunilor de rectificare este dat în tabelul 27.7.

Tabelul 27.7

Separarea unui amestec în două fracțiuni pe baza componentilor cheie

Componenti	Inițial % mol	Fracțiunea ușoară		Fracțiunea grea	
		mol	% mol	mol	% mol
Metan	26,0	26,0	42,9	0	0
Etan	9,0	9,0	14,9	0	0
Propan	25,0	24,96	41,2	0,04	0,1
Butan	17,0	0,61	1,0	16,39	41,6
Pentan	11,0	0	0	11,0	27,9
Heptan	12,0	0	0	12,0	30,4
Total	100,0	60,57	100,0	39,43	100,0

27.6.2. Metode pentru determinarea numărului de talere teoretice

Dintre metodele pentru calculul numărului de talere teoretice necesare fracționării unui amestec multiplu vor fi expuse metoda de calcul „din taler în taler” și metoda generală a lui Gilliland.

27.6.2.1. Metoda „din taler în taler”. Există mai multe variante ale acestei metode care a fost dezvoltată de Sorel pentru amestecuri binare. Metoda

constă în aplicarea alternativă a unei relații de echilibru și a unei relații de operație:

a) *Relația de echilibru* servește la determinarea compoziției vaporilor rezultați pe un taler oarecare n când se cunoaște compoziția lichidului pe acest taler sau — invers — la determinarea compoziției lichidului când se cunoaște compoziția vaporilor. Metoda se aplică în legătură cu relații de echilibru simple. (ex amestecuri ideale), în care intră:

$$- \text{presiunea de vapori: } y_A = \frac{P_A}{p} x_A \quad (27.130)$$

$$- \text{constanta de echilibru: } y_A = k_A x_A \quad (27.131)$$

$$- \text{volatilitățile relative: } y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\sum \alpha_{AB} x_A} \quad (27.132)$$

Ultima relație se deduce astfel:

$$y_A + y_B + y_C + \dots = 1$$

$$\frac{y_A}{y_B} + \frac{y_B}{y_B} + \frac{y_C}{y_B} + \dots = \frac{1}{y_B}$$

și, pentru că:

$$\alpha_{AB} = \frac{x_B y_A}{x_A y_B} \text{ etc.}$$

și

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B} \text{ etc.}$$

rezultă:

$$\alpha_{AB} \frac{x_A}{x_B} + \alpha_{BB} \frac{x_B}{x_B} + \alpha_{CB} \frac{x_C}{x_B} + \dots = \frac{1}{y_B}$$

și

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\sum \alpha_{AB} x_A}; \quad y_B = \frac{x_B}{\sum \alpha_{AB} x_A}; \quad y_C = \frac{\alpha_{CB} x_C}{\sum \alpha_{AB} x_A} \text{ etc.}$$

în care:

$$\sum \alpha_{AB} x_A = \alpha_{AB} x_A + 1 + \alpha_{CB} x_C + \dots$$

b) *Relația de operație* servește la determinarea compoziției lichidului care curge de pe talerul superior ($n-1$), când se cunoaște compoziția vaporilor rezultați pe talerul n sau, invers, la determinarea compoziției vaporilor de pe talerul n când se cunoaște compoziția lichidului pe talerul ($n-1$).

Relațiile de operație sînt relațiile (27.91) și (27.94) considerate pentru fiecare component al amestecului multiplu.

— pentru secțiunea de concentrare;

$$y_A - x_{A,D} = \frac{L}{L+1} (x_A - x_{A,D})$$

sau

$$y_A = \frac{L}{L+1} x_A + \frac{1}{L+1} x_{A,D} \quad (27.133)$$

și analog pentru ceilalți componenți;

— pentru secțiunea de epuizare:

$$y_A - x_{A, W} = \frac{L+F}{L+1} (x_A - x_{A, W})$$

sau

$$y_A = \frac{L+F}{L+1} x_A - \frac{F-1}{L+1} x_{A, W} \quad (27.134)$$

și analog pentru ceilalți componenți.

În exemplul următor se arată aplicarea acestei metode în varianta *Lewis și Matheson*.

Exemplu. Să se calculeze numărul de talere teoretice necesare pentru rectificarea unui amestec de benzen, toluen, xilen, cu compoziția din tabelul 27.8 (coloana 2). Distilatul va conține maximum 0,5 mol toluen, iar reziduul maximum 0,5 mol benzen. Raportul de reflux $L/D = 2$; amestecul intră în coloană preîncălzit la temperatura de fierbere; presiunea în coloană se consideră $1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 torr).

Tabelul 27.8

Compoziția alimentării, distilatului și reziduului

Componenți	Alimentarea F % mol	Distilatul D		Reziduul W	
		mol	% mol	mol	% mol
Benzen (B)	(60)	59,8	99,5	0,20	(0,5)
Toluen (T)	(30)	0,5	(0,5)	29,7	74,4
Xilen (X)	(10)	0	0	10,0	25,1
Total	100	60,3	100,0	39,9	100,0

Cifrele între paranteze, din tabelul 27.8, sînt datele inițiale ale problemei.

1) Completarea tabelului 27.8. Pentru că toluenul se găsește numai 0,5 % mol în distilat și pentru că proporția de xilen (componentul cel mai puțin volatil al amestecului) reprezintă numai 10 % mol din amestecul inițial, se poate considera că xilenul este, practic, absent în distilat. Rezultă $x_{X, D} = 0$ și $x_{B, D} = 0,995$.

Dintr-un bilanț total de materiale:

$$F = D + W$$

și un bilanț parțial al benzenului¹:

$$F x_{B, F} = D x_{B, D} + W x_{B, W}$$

se obține pentru $F = 100$ mol de amestec inițial, intrat în coloană:

$$D = 39,9 \text{ mol}$$

$$W = 60,1 \text{ mol}$$

2) Calculul următor se face începînd de la fierbător și aplicînd, alternativ, condiția de echilibru și condiția de operație. Aceeași metodă se poate aplica începînd calculul din virful coloanei sau de la talerul de alimentare.

¹ Cei doi indici ai fracțiilor molare x și y se referă: primul la component: benzen (B), toluen (T), xilen (X), iar al doilea la locul din coloană: alimentare (F), distilat (D), reziduu (W).

3) Determinarea temperaturii în fierbătorul coloanei și compoziția vaporilor care se ridică din fierbător. Se aplică condiția de echilibru calculând compoziția vaporilor cu ajutorul uneia dintre ecuațiile (27.130), (27.131) sau (27.132). Valorile lui x sînt cele care corespund compoziției lichidului din fierbător; pentru determinarea lui P , k sau α se alege o temperatură care se verifică prin condiția $\Sigma p = \Sigma P x = p$ sau $\Sigma y = 1$.

Încercînd cu temperatura de 115°C se obțin datele din coloanele 3, 4, 5 ale tabelului 27.9

Tabelul 27.9

Compoziția lichidului și vaporilor în fierbător

Compoziția Compoziții	Compoziția lichidului x_w fr. mol	Presiuni de vapori la 115°C P 10^5 Pa	Presiuni parțiale $p_i = P \cdot x_w$ 10^5 Pa	Presiuni parțiale corectate 10^5 Pa	Compoziția vaporilor y_w fr. mol
Benzen (B)	0,005	2,653	0,013	0,013	0,0131
Toluen (T)	0,744	1,133	0,842	0,866	0,855
Xilen (X)	0,251	0,520	0,131	0,133	0,132
Total	1,000		0,986	1,012	1,000

În coloana 2 este dată compoziția lichidului din fierbător, așa cum rezultă din tabelul 27.8, coloana 6.

În coloana 3 sînt date presiunile de vapori ale substanțelor pure la temperatura de 115°C, deduse din tabelele sau din curbele P , t .

În coloana 4 sînt date presiunile parțiale ale componentilor, deduse aplicînd legea lui Raoult, $p = P x_w$; suma acestor presiuni parțiale trebuie să fie egală cu presiunea totală din coloană. Încercînd cu temperatura de 115°C, suma presiunilor este de $0,986 \cdot 10^5$ Pa (740 torr) în loc de $1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 torr) cit este în datele problemei, ceea ce înseamnă că temperatura de 115°C este prea mică.

Deoarece diferența este destul de mică, se obișnuiește să nu se încerce cu altă temperatură, ci, presupunînd o variație liniară a presiunii cu temperatura în acest interval îngust de presiuni, să se corecteze presiunile parțiale din coloana 4, înmulțindu-le cu factorul $1,013/0,986 = 760/740$. Presiunile parțiale, astfel corectate, sînt cele din coloana 5 a tabelului. Aplicînd aceeași corecție și presiunilor din coloana 3 se găsește temperatura exactă în fierbător ($t_w = 116^\circ\text{C}$).

În coloana 6 este dată compoziția vaporilor care se ridică din fierbător, dedusă prin aplicarea legii lui Dalton: fracția molară a unui component este egală cu presiunea parțială a componentului, împărțită cu presiunea totală:

$$y_w = \frac{p_i}{\Sigma p_i} = \frac{P x_w}{\Sigma P x_w}$$

În acest caz:

$$y_w = \frac{P x_w}{0,986 \cdot 10^5}$$

în care, $P x_w = p_i$ sînt valorile corectate din coloana 5.

4) Compoziția lichidului pe talerul 1' și compoziția vaporilor care se ridică din fierbător sînt într-o relație de operație (relație între compoziția celor două faze: lichid și vapori între două unități în echilibru, aici între fierbător și talerul 1' al secțiunii de epuizare) dată de dreapta de operație (aici dreapta de epuizare) cu ecuația (27.134).

Cu datele acestei probleme și raportînd mărimile F și L la un mol de distilat ($D=1$):

$$F = \frac{100}{60,1} = 1,663 \quad L = 2$$

rezultă următoarele ecuații ale dreptelor de epuizare:

— pentru benzen:

$$y_B = \frac{2+1,663}{2+1} x_B - \frac{166,3-1}{2+1} 0,005 = 1,221 x_B - 0,011 \quad (27.135 a)$$

— pentru toluen:

$$y_T = \frac{2+1,663}{2+1} x_T - \frac{1,663-1}{2+1} 0,744 = 1,221 x_T - 0,164 \quad (27.135 b)$$

— pentru xilen:

$$y_X = \frac{2+1,663}{2+1} x_X - \frac{1,663-1}{2+1} 0,251 = 1,221 x_X - 0,555 \quad (27.135 c)$$

Înlocuind y_B , y_T , y_X din aceste ecuații cu valorile care corespund compoziției vaporilor care se ridică din fierbător (coloana 6 din tabelul 27.9) rezultă compoziția lichidului de pe talerul 1' (care curge de pe acest taler în fierbător):

5) Compoziția lichidului și vaporilor pe celelalte talere ale secțiunii de epuizare se obține repetind calculul precedent:

— se obține compoziția vaporilor din relația de echilibru pe baza compoziției lichidului;
— se obține compoziția lichidului pe talerul imediat superior pe baza compoziției vaporilor și relațiilor de operație date de ecuațiile (27.134) ale dreptelor de epuizare.

Calculul se continuă până când se ajunge la o compoziție apropiată de cea a amestecului care intră în coloană (coloana 2 a tabelului 27.8). Rezultatele sînt date în tabelul 27.10.

Tabelul 27.10

Concentrația lichidului și vaporilor pe talerele coloanei

Partea din instalație	Talerul	Compoziția lichidului			Compoziția vaporilor			Nr. talerelor teoretice
		Benzen x_B fr. mol	Toluen x_T fr. mol	Xilen x_X fr. mol	Benzen y_B fr. mol	Toluen y_T fr. mol	Xilen y_X fr. mol	
Condensator		0,9956	0,0044	10^{-6}				1
Secțiunea de concentrare	1	0,988	0,0114	$7 \cdot 10^{-6}$	0,9956	0,0044	10^{-6}	2
	2	0,974	0,024	$3 \cdot 10^{-5}$	0,990	0,0093	$5 \cdot 10^{-6}$	3
	3	0,953	0,045	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,982	0,018	$2 \cdot 10^{-5}$	4
	4	0,922	0,0765	0,0006	0,968	0,032	0,0001	5
	5	0,873	0,123	0,0018	0,947	0,053	0,0004	6
	6	0,802	0,189	0,006	0,914	0,084	0,0012	7
	7	0,712	0,267	0,020	0,867	0,128	0,004	8
Alimentare	8	0,605	0,336	0,058	0,807	0,180	0,013	9
Secțiunea de epuizare	8'	0,521	0,420	0,059	0,738	0,246	0,015	10
	7'	0,402	0,535	0,063	0,635	0,348	0,017	11
	6'	0,276	0,657	0,067	0,49	0,49	0,021	12
	5'	0,169	0,759	0,071	0,336	0,638	0,026	13
	4'	0,095	0,830	0,075	0,205	0,763	0,031	14
	3'	0,0498	0,865	0,085	0,115	0,848	0,037	15
	2'	0,0248	0,868	0,1065	0,097	0,892	0,0485	16
	1'	0,0116	0,835	0,153	0,0292	0,895	0,0755	17
Fierbător	—	0,005	0,744	0,251	0,0131	0,855	0,132	—

Pe talerul 8 al coloanei, compoziția este asemănătoare cu cea a amestecului de alimentare; acesta este deci talerul pe care se introduce amestecul care trebuie rectificat.

6) Compoziția lichidului și vaporilor pe talerele coloanei de concentrare se calculează în același mod, cu deosebirea că aici relațiile de operație rezultă din ecuațiile dreptelor de concentrare (27.133) care, pentru acest exemplu, devin:

— pentru benzen:

$$y_B = \frac{2}{2+1} x_B + \frac{1}{2+1} 0,995 = 0,667 x_B + 0,332 \quad (27.136 a)$$

— pentru toluen:

$$y_T = \frac{2}{2+1} x_T + \frac{1}{2+1} 0,005 = 0,667 x_T + 0,0017 \quad (27.136 b)$$

— pentru xilen:

$$y_X = \frac{2}{2+1} x_X = 0,667 x_X \quad (27.136 c)$$

Calculul se continuă pînă cînd se ajunge la o compoziție de vapor care se apropie de compoziția cerută a distilatului. Rezultatele sînt date în tabelul 27.10 și în diagrama din fig. 27.31.

Rezultă că pentru separarea propusă este nevoie de o coloană cu 16 talere teoretice (la care se adaugă un taler teoretic corespunzător efectului de concentrare din condensatorul total al instalației); alimentarea cu amestecul care trebuie distilat se face pe talerul 8 al coloanei, unde se

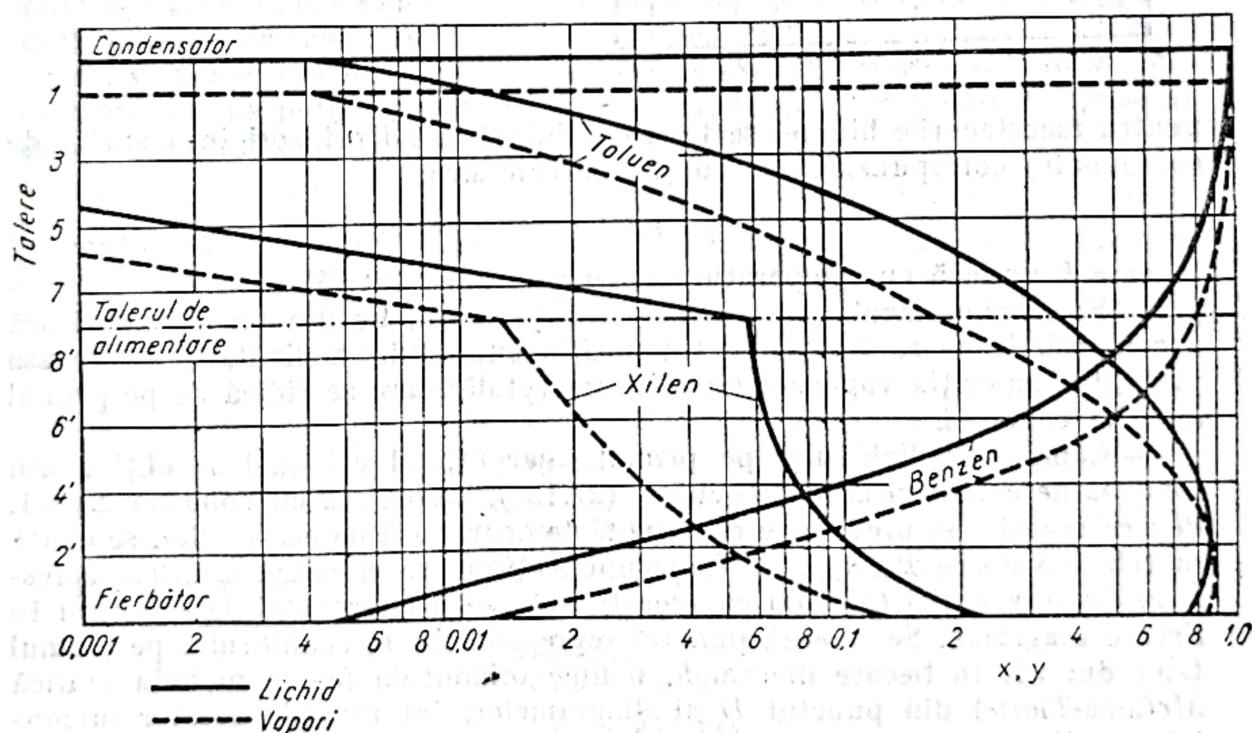


Fig. 27.31. Variația compoziției lichidului și vaporilor în lungul coloanei (pentru exemplul de la p. 126),

introduce la temperatura de 90°C (care este temperatura de fierbere a lichidului cu compoziția de pe acest taler).

Metoda se poate aplica și cu ajutorul condițiilor de echilibru date de ecuațiile (27.131) sau (27.132). În special, aplicarea ecuației (27.132) este avantajoasă, pentru că volatilitatea relativă α variază puțin cu temperatura de pe taler și cu presiunea din coloană.

27.6.2.2. **Metoda Lewis și Cope**¹. Această metodă este transpunerea grafică a metodei precedente, folosind principiile metodei grafice *McCabe-Thiele*.

— Se construiesc diagramele de echilibru (fig. 27.32) pentru fiecare component al amestecului multiplu. Se trasează diagonală și liniile de operație după ecuațiile (27.133) și (27.134); se fixează punctele x_W , x_F , x_D corespunzătoare concentrațiilor reziduului, alimentării și distilatului în fiecare diagramă (pentru fiecare component). În locul curbei de echilibru (obișnuită

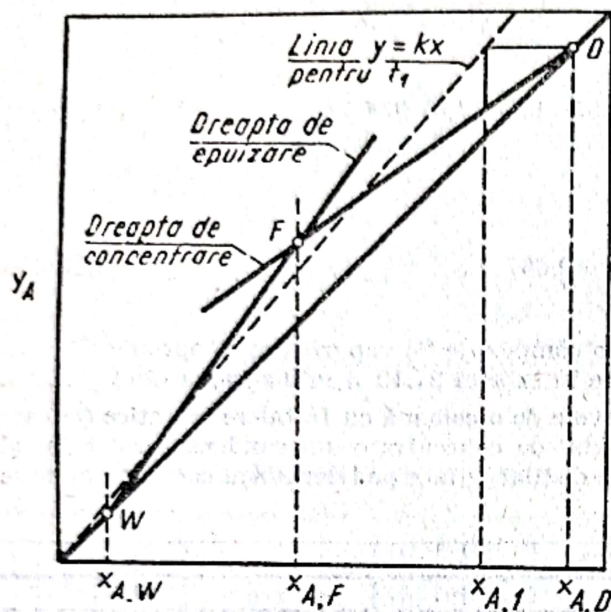


Fig. 27.32. Metoda grafică *Lewis* și *Cope*. Diagrama de echilibru pentru unul dintre componentii amestecului.

pentru amestecurile binare) se trasează linii (trecînd prin originea axelor de coordonate) corespunzătoare ecuației de echilibru:

$$y = kx \quad (27.137)$$

în care k variază cu temperatura și cu presiunea totală.

— Se începe calculul fie din partea superioară, fie din partea inferioară a coloanei. Dacă se începe cu compoziția cunoscută a distilatului, aceasta va fi și compoziția vaporilor (condensare totală) care se ridică de pe primul taler al coloanei.

— Compoziția lichidului pe primul taler (1) al coloanei se obține din condiția de echilibru dată de ecuația (27.137), împreună cu condiția $\Sigma x = 1$. Pentru aceasta, se presupune o anumită temperatură pe acest taler, se caută în tabele valorile $k_A, k_B, \dots$ ale componentilor, se trasează dreptele corespunzătoare ecuației (27.137) cu această valoare a constantei de echilibru în fiecare diagramă. Se fixează punctul reprezentativ al echilibrului pe primul taler ducînd, în fiecare diagramă, o linie orizontală (ca la metoda grafică *McCabe-Thiele*) din punctul D al diagramelor; intersecțiile acestor orizontale cu linia de echilibru respectivă dă (pe abscisă) concentrația fiecărui component pe primul taler al coloanei; se verifică dacă se îndeplinește condiția $\Sigma x = 1$. Dacă această condiție nu este îndeplinită, se încearcă cu altă temperatură.

— Compoziția vaporilor care se ridică de pe talerul următor (2) se deduce din relația de operație dintre lichidul de pe talerul 1 și vaporii de la tale-

¹ Cope, J. Q. and Lewis, W. K. *Ing. Eng. Chem.* 24, 1932, p. 498.

rul 2, dată de ecuația (27.133) pentru fiecare component. Aceste ecuații implică și condiția necesară $\Sigma y = 1$. Grafic, determinarea compoziției vaporilor se execută trasând verticale din punctele care reprezintă starea de echilibru pe talerul 1 pînă la intersecția cu dreapta de concentrare; ordonata punctelor de intersecție reprezintă compoziția vaporilor.

— Compoziția lichidului și vaporilor pe talerele următoare se determină repetind operațiile de mai sus pînă la depășirea compoziției x_F a amestecului cu care se alimentează coloana.

— Compoziția lichidului și vaporilor pe talerele din secțiunea de epuizare a coloanei se determină în același mod, cu deosebirea că liniile verticale se duc pînă la intersecția cu dreapta de epuizare corespunzătoare ecuației (27.134) pentru fiecare component al amestecului. Operațiile grafice sînt continuate pînă la depășirea compoziției x_W din fierbătorul coloanei.

Metoda grafică *Lewis* și *Cope* are avantajul prezentării sinoptice a concentrațiilor pe talere; în părțile extreme, graficul trebuie mărit pentru a putea lucra cu precizia acceptabilă. Metoda lui *Lewis* și *Matheson* (v. p.126) este mai exactă. Ambele metode necesită, aproximativ, aceeași durată a calculului.

27.6.2.3. Metoda lui Gilliland. Cu această metodă se determină numărul de talere teoretice, pentru fracționarea unui amestec, în funcție de reflux.

Pentru aplicarea metodei lui *Gilliland* trebuie să se cunoască a) numărul minim N_m de talere teoretice (la reflux total) și b) refluxul minim L_m (la număr infinit de talere) pentru realizarea separării.

a) *Numărul minim de talere teoretice (metoda lui Fenske).* Dintr-un bilanț de materiale pe porțiunea de coloană deasupra unui taler oarecare n se deduce, la reflux total:

$$V = L \quad (27.138)$$

pentru componentul cheie ușor (A):

$$Vy_{A,n} = Lx_{A,n-1}$$

sau, împreună cu ecuația (27.138),

$$y_{A,n} = x_{A,n-1} \quad (27.139)$$

și pentru componentul cheie greu (B):

$$y_{B,n} = x_{B,n-1} \quad (27.140)$$

Împărțind ultimele două ecuații între ele, se obține ecuația:

$$\frac{y_{A,n}}{y_{B,n}} = \frac{x_{A,n-1}}{x_{B,n-1}}$$

care, împreună cu ecuația cunoscută (27.11),

$$\alpha = \frac{x_{B,n} y_{A,n}}{x_{A,n} y_{B,n}} \quad (27.141)$$

dau relația dintre compoziția lichidului pe talerul n în funcție de compoziția lichidului pe talerul $n-1$.

$$\alpha \frac{x_{A,n}}{x_{B,n}} = \frac{x_{A,n-1}}{x_{B,n-1}}$$

Pentru primul taler ($n=1$):

$$\frac{x_{A,1}}{x_{B,1}} = \frac{1}{\alpha} \frac{x_{A,0}}{x_{B,0}} = \frac{1}{\alpha} \frac{x_{A,D}}{x_{B,D}}$$

Pentru al doilea taler ($n=2$):

$$\frac{x_{A,2}}{x_{B,2}} = \frac{1}{\alpha} \frac{x_{A,1}}{x_{B,1}} = \frac{1}{\alpha^2} \frac{x_{A,D}}{x_{B,D}}$$

etc.

Pentru ultimul taler al coloanei ($n=N_m$):

$$\frac{x_{A,N_m}}{x_{B,N_m}} = \frac{1}{\alpha^{N_m}} \frac{x_{A,D}}{x_{B,D}}$$

Pentru fierbătorul coloanei ($n=N_m+1$):

$$\frac{x_{A,W}}{x_{B,W}} = \frac{1}{\alpha^{N_m+1}} \frac{x_{A,D}}{x_{B,D}}$$

Regrupind și aplicind logaritmi se obține:

$$N_m + 1 = \frac{1}{\lg \alpha} \lg \frac{x_{A,D} x_{B,W}}{x_{B,D} x_{A,W}} \quad (27.142)$$

Cu ajutorul acestei ecuații se determină numărul minim N_m de talere teoretice (la reflux total), cunoscînd volatilitatea relativă a componentilor cheie, α , compozițiile $x_{A,D}$ și $x_{B,D}$ ale distilatului și compozițiile $x_{A,W}$ și $x_{B,W}$ ale lichidului din fierbător.

Ecuația (27.142) poate fi aplicată și pentru determinarea numărului de talere necesare, la reflux total, între două talere oarecare ale coloanei, dacă se cunoaște compoziția lichidului în componenți cheie pe aceste două talere.

Dacă volatilitatea relativă α a componentilor cheie variază în lungul coloanei, se va lucra cu volatilitatea $\bar{\alpha}$, medie geometrică a volatilităților relative în condițiile distilatului și reziduului:

$$\bar{\alpha} = \sqrt[N_m+1]{\alpha_D \alpha_W} \quad (27.143)$$

b) *Determinarea refluxului minim (metoda lui Colburn).* Dintr-un bilanț de materiale pe porțiunea de coloană deasupra unui taler oarecare ($n+1$) se deduc (raportînd la un mol de distilat, $D=1$):

$$V = L + 1$$

pentru componentul cheie ușor (A):

$$Vy_{A,n+1} = Lx_{A,n} + x_{A,D}$$

pentru componentul cheie greu (B):

$$Vy_{B,n+1} = Lx_{B,n} + x_{B,D}$$

Împărțind ultimele două ecuații între ele, se obțin:

$$\frac{y_{A,n+1}}{y_{B,n+1}} = \frac{Lx_{A,n} + x_{A,D}}{Lx_{B,n} + x_{B,D}}$$

și, împreună cu ecuația (27.141) pentru talerul ($n+1$):

$$\alpha \frac{x_{A,n+1}}{x_{B,n+1}} = \frac{Lx_{A,n} + x_{A,D}}{Lx_{B,n} + x_{B,D}} \quad (27.144)$$

La reflux minim, numărul de talere pentru executarea separării este infinit, ceea ce înseamnă că, pentru talerele destul de depărtate de vârful coloanei, diferența dintre compozițiile lichidului pe două talere consecutive, de exemplu n și $n+1$, este neglijabilă. De aceea, ecuația (27.144) se poate scrie:

$$\alpha \frac{x_{A,n}}{x_{B,n}} = \frac{L_m x_{A,n} + x_{A,D}}{L_m x_{B,n} + x_{B,D}}$$

de unde:

$$L_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_{A,D}}{x_{A,n}} - \alpha \frac{x_{B,D}}{x_{B,n}} \right) \quad (27.145)$$

L_m fiind refluxul minim.

Este preferabil ca ecuația (27.145) să fie folosită în forma:

$$L_m = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_{A,D}}{x_{A,F}} - \alpha \frac{x_{B,D}}{x_{B,F}} \right) \quad (27.146)$$

în care $x_{A,F}$ și $x_{B,F}$ sînt concentrațiile cheie pe talerul de alimentare, egale cu cele din amestecul de rectificat.

Și aici se introduce volatilitatea relativă medie geometrică între volatilități medii în condițiile distilatului și amestecului cu care se alimentează coloana:

$$\bar{\alpha}_D^F = \sqrt{\alpha_D \alpha_F} \quad (27.147)$$

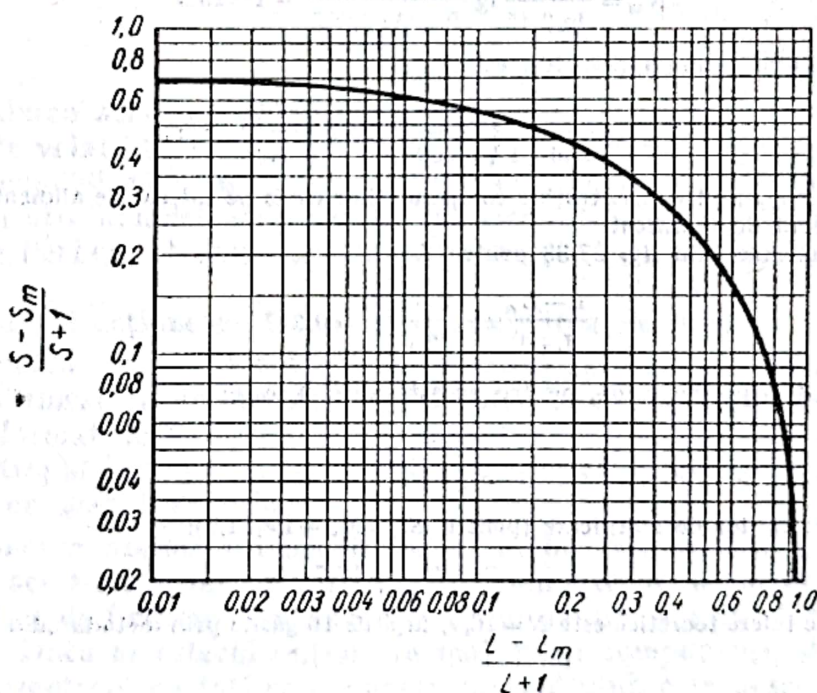


Fig. 27.33. Relația dintre reflux și numărul de talere teoretice.

În metoda Gilliland, relația dintre numărul de talere teoretice și reflux este dată de curba diagramei din fig. 27.33 în coordonatele:

$$\text{abscisa } \frac{L - L_m}{L + 1}; \quad \text{ordonata } \frac{S - S_m}{S + 1}$$

- L este refluxul raportat la $D=1$;
 L_m — refluxul minim dat de ecuația (27.145) sau (27.146);
 S — numărul unităților de rectificare;
 $= N+1$ când se lucrează cu condensator total;
 $= N+2$ când se lucrează cu condensator parțial;
 S_m — numărul minim al unităților de rectificare;
 $= N_m+1$ când se lucrează cu condensator total,
 $= N_m+2$ când se lucrează cu condensator parțial;
 N — numărul talerelor teoretice la refluxul L ;
 N_m — numărul minim de talere teoretice (la reflux total), dat de ecuația (27.142).

Exemplu. Să se rezolve exemplul de la pag. 126 cu ajutorul metodei *Gilliland*.
 Componentii cheie sînt benzenul și toluenul.

Volatilitatea relativă a benzenului față de toluen este:

- la vârful coloanei (80°C) : $\alpha_D = P_{B,D}/P_{T,D} = 2,62$
- pe talerul de alimentare (90°C) : $\alpha_F = P_{B,F}/P_{T,F} = 2,50$
- în fierbător (116°C) : $\alpha = P_{B,W}/P_{T,W} = 2,29$

$$\text{Volatilitatea medie } \bar{\alpha}_D^F = \sqrt{2,62 \cdot 2,50} = 2,56$$

$$\text{Volatilitatea medie } \bar{\alpha}_D^W = \sqrt{2,62 \cdot 2,29} = 2,45$$

Numărul minim de talere teoretice, ecuația (27.142), este:

$$N_m = \frac{1}{\lg 2,45} \lg \frac{0,995 \cdot 0,744}{0,005 \cdot 0,005} - 1 = 10,5$$

Refluxul minim, ecuația (27.146), este:

$$L_m = \frac{1}{2,56 - 1} \left(\frac{0,995}{0,600} - 2,56 \frac{0,005}{0,300} \right) = 1,05$$

în care $x_{A,F}$ și $x_{B,F}$ sînt concentrațiile componentilor cheie pe talerul de alimentare, egale cu cele din amestecul de rectificat.

Abscisa diagramei din fig. 27.33 pentru $L=2$:

$$\frac{L - L_m}{L + 1} = \frac{2 - 1,05}{2 + 1} = 0,317$$

Ordonata citită pe diagramă, pentru această abscisă, este:

$$\frac{S - S_m}{S + 1} = 0,33$$

Numărul unităților de rectificare (pentru $S_m = N_m + 1 = 11,5$):

$$S = N + 1 = 17,7$$

Numărul de talere teoretice este $N = 16,7$, față de 16 găsite prin metoda „din taler în taler” (pag. 129).

27.7. Distilarea azeotropă și distilarea extractivă

Aceste două metode de distilare — de fapt rectificare — fac posibile, în condiții economice, unele separări care, prin rectificare obișnuită, sînt greu sau imposibil de realizat.

Separări greu de realizat sînt separările amestecurilor cu componenți avînd volatilități relative între 1,0 și 1,1; prin numărul mare de talere și prin refluxul mare, separarea lor prin rectificare obișnuită este neeconomică; exemplu: amestecul de *n*-heptan-metil-ciclohexan (volatilitate relativă 1,08).

Separări imposibil de realizat prin rectificare obișnuită sînt cele ale amestecurilor azeotrope care — așa cum s-a arătat anterior (27.1.3) — pot fi separate prin rectificare simplă numai într-o fracțiune (grea) conținînd componentul în exces și o fracțiune (ușoară) de compoziție azeotropă; exemple: la presiune atmosferică, amestecul etanol-apă se separă într-o fracțiune (grea) formată din alcool sau din apă în exces și o fracțiune ușoară formată din azeotropul cu 89,43% mol alcool; amestecul etanol-benzen se separă într-o fracțiune (grea) formată din etanol sau benzenul în exces și o fracțiune (ușoară) formată de azeotropul cu 44% mol etanol. Imposibilitatea separării azeotropului în componenți rezultă din faptul că, la punctul azeotropic, volatilitatea relativă a componentilor este 1,0 (compoziția vaporilor egală cu compoziția lichidului).

Principiul distilării azeotrope și distilării extractive este mărirea volatilității relative a componentilor care trebuie separați prin adăugarea unei substanțe lichide adecvate în coloana de rectificare. Substanța adăugată iese din coloană ca amestec în una din fracțiunile de distilare și este apoi recuperată (prin sedimentare, distilare sau rectificare) pentru a fi din nou readusă în coloană.

27.7.1. Distilarea azeotropă

La distilarea azeotropă, substanța adăugată — numită *antrenant* — este un lichid de volatilitate comparabilă cu cea a componentilor amestecului de rectificat, capabil să mărească volatilitatea lor relativă. Antrenantul eficace se caută printre lichidele cu punct de fierbere între 10 și 40 K mai mic decît punctul de fierbere al unuia dintre componenți și cu polaritate cît mai diferită.

Antrenantul acționează într-unul din următoarele moduri:

a) Formează un amestec azeotrop (pozitiv) cu unul din componenții inițiali. Dacă amestecul inițial este și el azeotrop, este necesar ca noul amestec azeotrop, format de antrenant cu unul dintre componenți, să fie mai volatil decît azeotropul inițial. Exemplu: concentrarea acidului acetic prin distilare azeotropă cu acetat de etil.

b) Formează amestecuri azeotrope cu ambii componenți ai amestecului inițial. În acest caz este necesar ca ambele amestecuri azeotrope formate să aibă punctele de fierbere destul de distanțate pentru a putea fi separate prin rectificare. Dacă amestecul inițial are mai mulți componenți, și antrenantul formează azeotropi cu toți componenții amestecului, este necesar ca grupele de amestecuri azeotrope corespunzătoare fracționării dorite să aibă punctele de fierbere destul de distanțate.

c) Formează azeotropi cu toți componenții amestecului inițial în afară de componentul care trebuie separat. Este necesar ca punctul de fierbere al acestui component să fie destul de distanțat (destul de înalt) față de punctele de fierbere ale azeotropilor formați. Exemplu: separarea benzenului din benzină prin distilare azeotropă cu acetonă.

d) Formează un amestec ternar cu ambii componenți ai amestecului inițial. În acest caz, este necesar ca azeotropul să aibă punctul de fierbere destul de scăzut atât față de cel al componenților cît și față de cel al azeotropilor binari și, de asemenea, este necesar ca raportul concentrațiilor componenților inițiali să fie diferit în amestecul inițial și în azeotropul ternar. Exemplu: obținerea alcoolului etilic absolut prin distilare azeotropă cu benzen. Antrenantul este recirculat, după recuperare a lui, printr-un procedeu potrivit de separare: prin decantare dacă amestecul azeotrop este eterogen sau prin extracție dacă amestecul azeotrop este omogen (urmată de distilare cînd de la extracție rezultă o soluție de antrenant în agentul de extracție).

Urmează cîteva exemple de distilare azeotropă, cu aplicații industriale.

27.7.1.1. Separarea benzenului din benzină. Benzenul din benzină distilă în intervalul $65-80^{\circ}\text{C}$, sub formă de azeotropi cu celelalte hidrocarburi.

Separarea benzenului din benzina brută sau aromatizată este posibilă prin distilare azeotropă cu acetonă ca antrenant. Se folosește ca materie primă fracțiunea de benzină distilînd între 65 și 80°C . Acetona formează amestecuri azeotrope cu hidrocarburile parafinice, naftenice și olefinice din această fracțiune de benzină, dar nu formează azeotrop cu benzenul.

În coloana de distilare azeotropă A (fig. 27.34) se introduce benzină și acetonă. Amestecurile azeotrope formate între acetonă și hidrocarburile benzinei, avînd toate puncte de fierbere inferioare temperaturii de 80°C , distilă la vîrfurile coloanei. Benzenul rămîne ca reziduu.

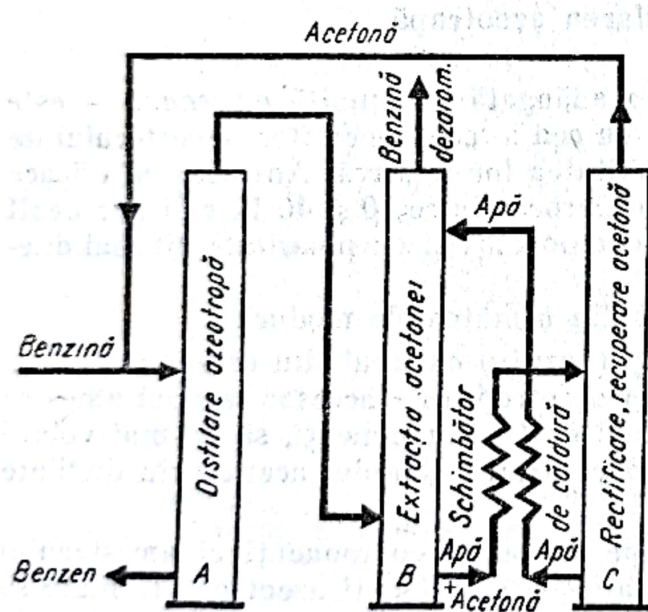


Fig. 27.34. Instalație de separare a benzenului din benzină prin distilare azeotropă cu acetonă.

Pentru recuperarea acetonei, distilatul este extras cu apă, în care acetona este solubilă. Din coloana de extracție B rezultă benzină dezaromatizată (fără benzen) și soluția de acetonă în apă, care — după încălzire — trece în coloana de rectificare C, unde se obține ca distilat acetona, care este readusă în coloana de distilare azeotropă A, și ca reziduu apa, care revine după răcire, în coloana de extracție B.

În mod asemănător se separă și toluenul din fracțiunea de benzină (distilînd în intervalul $85-110^{\circ}\text{C}$) folosind ca antrenant metiletiletona.

27.7.1.2. **Obținerea alcoolului etilic absolut.** Prin rectificarea obișnuită a amestecului etanol-apă, se obține alcool etilic cu concentrație de cel mult 95,57% greutății, corespunzând azeotropului etanol-apă. Prin distilare azeotropă, cu adaos de benzen ca antrenant, se poate ajunge la etanol pur (alcool etilic absolut) liber de apă.

În tabelul 27.11 sînt date punctele de fierbere și concentrațiile azeotrope în sistemul etanol-benzen-apă.

Tabelul 27.11

Puncte de fierbere și concentrații azeotrope în sistemul etanol-benzen-apă la presiune normală ($1,013 \cdot 10^5$ Pa)

Substanțe pure sau amestecuri azeotrope		Concentrații, % greutății			Punctul de fierbere °C
		Etanol	Benzen	Apă	
Substanțe pure	Apă	—	—	100	100,0
	Benzen	—	100	—	80,2
	Etanol	100	—	—	78,3
Azeotropi binari	Etanol-apă	95,57	—	4,43	78,15
	Etanol-benzen	32,4	67,6	—	68,25
Azeotrop ternar	Etanol-benzen-apă	18,5	74,0	7,5	64,25

Operația se realizează în instalația schițată în fig. 27.35. În coloana de distilare azeotropă se introduce alcoolul etilic de concentrație 93—95% cum rezultă din rectificarea obișnuită, împreună cu benzenul care acționează ca

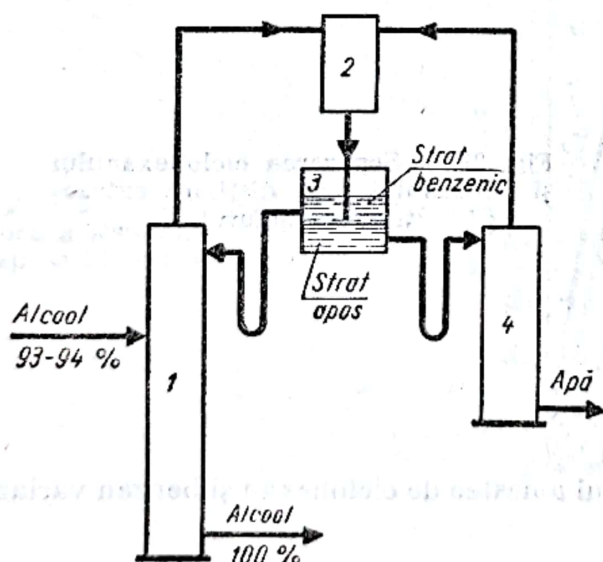


Fig. 27.35. Instalație pentru obținerea alcoolului etilic absolut prin distilare azeotropă cu benzen:

1 — coloană de distilare azeotropă; 2 — condensator; 3 — decantor de distilat; 4 — coloană pentru recuperarea benzenului.

antrenant. La vârful coloanei distilă întâi azeotropul ternar (al cărui punct de fierbere, 64,25°C, este cel mai coborât dintre punctele de fierbere ale substanțelor pure și ale azeotropilor posibili în sistemul etanol-benzen-apă). Benzenul este astfel dozat încît să formeze azeotrop ternar cu toată apa din alcoolul etilic inițial (plus un exces de benzen). După terminarea azeotropului distilă

azeotropul binar etanol-benzen care urmează imediat în ordinea crescătoare a punctului de fierbere (v. tabelul 27.11). Cu azeotropul binar etanol-benzen se îndepărtează restul de benzen (excesul) din coloană. În coloană rămâne etanol 100%.

Azeotropul ternar este eterogen. Prin sedimentare în decantor, unde ajunge și azeotropul binar, etanol-benzen, se formează două straturi:

- un strat superior benzenic, cu compoziția (greut.): 14,5% etanol, 84,5% benzen și 1,0% apă;
- un strat inferior apos, cu compoziția: 53% etanol, 11% benzen și 36% apă.

Stratul superior format aproape numai din benzen și etanol revine ca reflux în coloana de distilare azeotropă. Stratul inferior este rectificat în coloana pentru recuperarea benzenului; distilatul acestei coloane are compoziția azeotropului ternar+ binar și este readus în prima coloană, reziduul coloanei este apa.

Considerînd întreaga instalație, se introduce alcool etilic conținînd cîteva procente de apă și se scoate alcool etilic absolut (reziduul coloanei de distilare azeotropă) și apa (reziduul coloanei pentru recuperarea benzenului). Benzenul este recirculat în interiorul instalației.

27.7.2. Distilarea extractivă

La distilarea extractivă, agentul de extracție sau „cel de-al treilea component”, numit aici *dizolvant*, are rolul de a mări volatilitatea relativă a componentelor inițiali. De exemplu, adăugînd furfural în diferite proporții, vola-

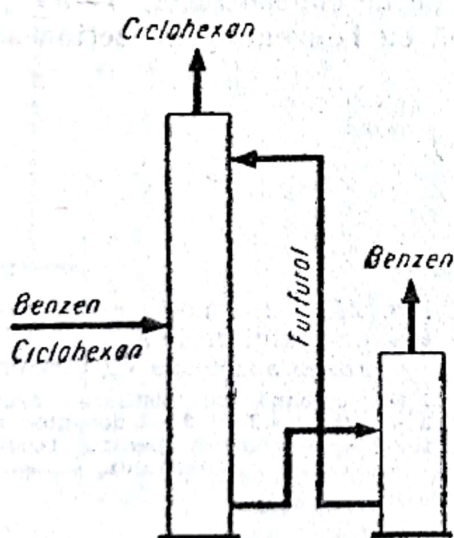


Fig. 27.36. Separarea ciclohexanului și benzenului prin distilare extractivă cu furfural.

tilitatea relativă a componentelor unui amestec de ciclohexan și benzen variază astfel:

Furfural, mol %	0	20	40	50	60	70
Volatilitatea relativă	0,98	1,38	1,86	2,07	2,35	2,70

Volatilitatea relativă foarte apropiată de unitate a amestecului inițial arată imposibilitatea de separare a componentelor prin rectificare obișnuită. Prezența furfuralului modifică volatilitățile componentelor atât prin inver-

sarea ordinii de volatilitate cât și prin mărirea volatilității relative făcând posibilă separarea componentilor (fig. 27.36).

Dizolvantul se adaugă în coloană la 2—3 talere sub vârful coloanei (pentru a se putea separa dizolvantul antrenat ca picături de către vaporii fracțiunii ușoare). În partea inferioară (de epuizare) a coloanei, componentul ușor este eliminat din fracțiunea grea formată aproape numai din component greu și dizolvant. Dizolvantul este recuperat și componentul greu este obținut în stare pură prin rectificarea sau chiar printr-o distilare simplă, având în vedere că — de obicei — volatilitatea relativă a componentului greu față de dizolvant este mare.

Dizolvanții folosiți curent în distilările extractive sînt: furfurotul, fenolul, anilina ș.a.

Mai jos sînt indicate cîteva exemple de separări industriale prin distilare extractivă:

Sistemul	Dizolvantul
Acid clorhidric—apă	Acid sulfuric
Acid azotic—apă	Acid sulfuric
Etanol—apă	Glicerină
Butan—butilene	Acetonă, furfurotul
Butadiene—butilene	Acetonă, furfurotul
Toluen-hidrocarburi parafinice	Fenol
Acetonă—metanol	Apă

27.7.2.1. Concentrarea acidului azotic prin distilare extractivă. Acidul azotic formează cu apa un amestec azeotrop, cu punctul de fierbere la $120,5^{\circ}\text{C}$ (la pres. atmosferică), conținînd 37,8% mol acid.

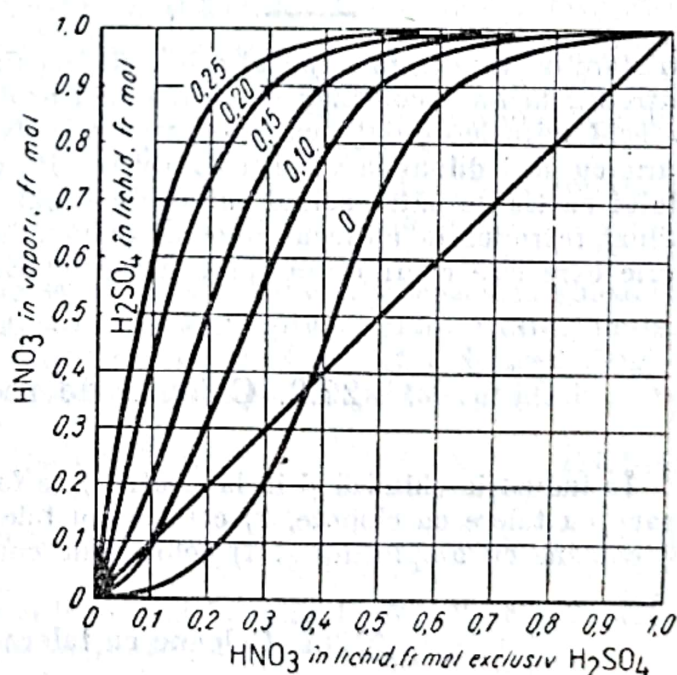


Fig. 27.37. Diagrama de echilibru a sistemului acid azotic-apă-acid sulfuric.

În sinteza industrială a acidului azotic se obține un acid azotic diluat, de aproximativ 62% greutății acid azotic. Concentrarea lui pînă la 99% se face prin distilare extractivă cu acid sulfuric (ca dizolvant nevolatil).

În fig. 27.37 se vede schimbarea curbei de echilibru a sistemului acid azotic-apă prin adăugare de acid sulfuric în diferite proporții; la adaosuri de

acid sulfuric corespunzătoare la fracția molară de aproximativ 0,12, proprietatea de azeotropie a sistemului acid azotic-apă dispare și, așa cum rezultă din depărtarea cubei de echilibru de diagonală, volatilitatea relativă acid azotic-apă crește.

Industrial, acest procedeu se aplică după schema din fig. 27.38: acidul sulfuric (dizolvantul) se introduce aproape de vârful coloanei în amestec cu o parte din acidul azotic de 62%, restul acidului azotic diluat se introduce,

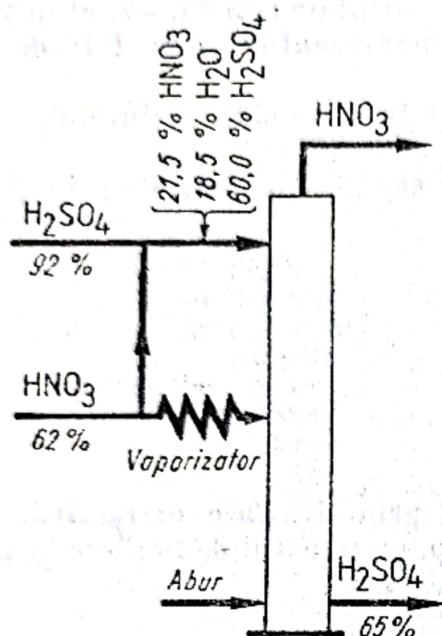


Fig. 27.38. Schema concentrării acidului azotic prin distilare extractivă cu acid sulfuric.

în stare de vapori, la mijlocul coloanei; coloana este încălzită cu abur direct, introdus la baza coloanei; se obține acid azotic de 99% ca fracțiune ușoară și acid sulfuric de 65% ca fracțiunea grea. Necesitatea diluării acidului sulfuric cu acid diluat la vârful coloanei rezultă din evitarea descompunerii acidului azotic de către acidul sulfuric concentrat. Vaporizarea acidului azotic diluat introdus la mijlocul coloanei evită diluarea mai mare a acidului sulfuric care iese ca fracțiune grea din coloană.

27.8. Coloane de rectificare

În industria chimică și în laboratoare se folosesc pentru rectificare: 1) coloane cu talere cu clopote, 2) coloane cu talere din plăci perforate sau site, 3) coloane cu umplutură și 4) coloane de construcție specială.

27.8.1. Coloane cu talere cu clopote

În fig. 27.39 este schițată o secțiune printr-o coloană cu talere. Interiorul coloanei este împărțit prin talere orizontale de tablă. Talerele au găuri în care sînt fixate tuburi scurte, acoperite cu clopote. Această construcție servește pentru dispersarea vaporilor în bule mici, care barbotează prin lichidul de pe taler; în acest scop, clopotele au marginea crestată sau au ferestre

dreptunghiulare. Pe fiecare taler există și unul sau mai multe deversoare alcătuite dintr-un prag și un tub care intră în lichidul de pe talerul imediat inferior.

Vaporii trec prin tuburile (giturele) clopotelor, prin ferestrele sau dinții clopotelor și străbat apoi stratul de lichid de pe taler. Lichidul (refluxul) curge prin deversor de la talerul imediat superior, trece transversal pe suprafața talerului, printre clopote, deversează peste pragul (care fixează și gro-

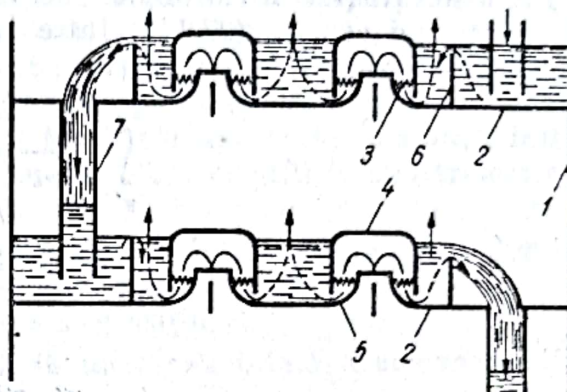


Fig. 27.39. Secțiune printr-o coloană cu talere cu clopote:

1 — peretele coloanei; 2 — taler; 3 — tubul (gitul) clopotului; 4 — clopot; 5 — dintii clopotului; 6 — prag; 7 — tubul deversorului.

simea stratului de lichid) și curge apoi prin tubul deversorului pe talerul următor. Această curgere, în curent încrucișat, a celor două fluide — lichidul și vaporii — pe fiecare taler al coloanei, realizează contactul necesar schimbului de masă și de căldură, între fluide.

Au fost construite multe tipuri de talere și de clopote; în fig. 27.40 sînt arătate cîteva din aceste construcții, v. și [19].

27.8.1.1. Numărul talerelor reale, eficiența talerelor. Talerele coloanelor de rectificare nu sînt talere ideale; din cauza duratei limitate de contact și a contactului imperfect între vaporii și lichid, cele două faze nu ajung la echilibrul termodinamic prin care sînt definite talerele teoretice.

Pentru compararea efectului talerelor reale față de cel al talerului ideal s-a introdus noțiunea de *eficiență*, în următoarele trei variante:

a) *Eficiența globală* este egală cu raportul dintre numărul talerelor ideale și numărul talerelor reale cu care se realizează o anumită separare. Valoarea eficienței globale variază între 60 și 90%, cu excepții în afara acestor limite.

b) *Eficiența talerului*, după *Murphree*, exprimă raportul dintre îmbogățirea vaporilor pe talerul real și îmbogățirea vaporilor pe talerul ideal:

$$E = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (27.148)$$

unde y_n^* este concentrația în component volatil a vaporilor în echilibru cu lichidul de pe talerul n .

Din cauza variației compoziției lichidului în timpul curgerii pe suprafața talerului este uneori posibil ca eficiența *Murphree* să depășească 100%.

c) *Eficiența locală*, după *Murphree*, pentru un punct oarecare de pe un taler, se deduce din considerarea transferului de masă.

Numărul de moli care trec din lichid în vaporii, în timpul cît bulele de vaporii străbat stratul de lichid, este:

$$V' dy = K_g A (y^* - y) d\tau \quad (27.149)$$

unde:

V' este cantitatea de vapori care se dezvoltă în punctul considerat al talerului;

A — aria bulelor de vapori;

K_o — coeficientul total de transfer, raportat la vapori;

y — concentrația vaporilor în component volatil;

y^* — concentrația de echilibru a vaporilor;

τ — timpul în care bulele de vapori străbat stratul de lichid.

Integrând ecuația (27.149) între concentrația inițială y' și concentrația finală y'' a vaporilor se obține:

$$\int_{y'}^{y''} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{K_o A}{V'} \tau$$

$$\ln \frac{y^* - y''}{y^* - y'} = - \frac{K_o A}{V'} \tau$$

sau

$$\ln \left(1 - \frac{y'' - y'}{y^* - y'} \right) = - \frac{K_o A}{V'} \tau \quad (27.150)$$

Eficiența locală după *Murphree* se definește prin:

$$E_m = \frac{y'' - y'}{y^* - y'} \quad (27.151)$$

unde:

y' este concentrația cu care vaporii vin de la talerul imediat inferior;

y'' — concentrația vaporilor după ce au străbătut stratul de lichid de pe taler, în punctul considerat;

y^* — concentrația de echilibru a vaporilor cu lichidul, în punctul considerat.

Din ecuațiile (27.150) și (27.151) rezultă:

$$\ln(1 - E_m) = - \frac{K_o A}{V'} \tau$$

sau

$$E_m = 1 - e^{-\frac{K_o A}{V'} \tau} \quad (27.152)$$

Este greu să se cunoască toate mărimile necesare pentru aplicarea practică a acestei ecuații; ecuația indică însă mărimile care influențează eficiența talerului și sensul în care ele intervin. Din numeroasele cercetări asupra eficienței talerelor apar următoarele influențe principale:

— Viscositatea lichidului influențează în sens contrar eficiența talerelor. Deoarece, la punctul de fierbere sub presiunea atmosferică, viscositatea celor mai multe lichide variază numai între $2 \cdot 10^{-4}$ și $3 \cdot 10^{-4}$ Ns/m², rezultă că influența viscozității este relativ mică. Cum însă viscositatea lichidelor scade repede cu creșterea temperaturii, rezultă că eficiența talerelor este mai mare la coloanele funcționând la presiune înaltă și mai mică la cele care lucrează la depresiune.

— Viteza vaporilor influențează nefavorabil eficiența talerelor numai după ce depășește o anumită valoare peste care antrenarea lichidului de către vapori devine importantă.

— Stratul de lichid deasupra ferestrelor sau crenelelor (crestelor) clopotelor influențează favorabil eficiența talerelor. Mărirea stratului de lichid pe taler implică însă creșterea rezistenței hidraulice la trecerea vaporilor prin coloană.

27.8.1.2. Viteza vaporilor și distanța dintre talere sînt interdependente. La viteze mari de vapori, antrenarea lichidului este importantă și — pentru a nu micșora mult eficiența — talerele sînt montate la distanțe mai mari între ele. Distanța dintre talere este influențată și de considerații economice: coloanele adăpostite în clădiri se fac cu talerele apropiate (distanța între talere de 150—200 mm), iar cele montate în afara clădirii se construiesc cu talere mai distanțate (pînă la 750 mm).

Fig. 27.40 servește pentru determinarea vitezei raționale a vaporilor în funcție de distanța dintre talere și de afundarea clopotelor.

Notațiile din figură au următoarele semnificații:

w este viteza vaporilor considerată în secțiunea totală a coloanei, m/s;

γ_l — greutatea specifică relativă a lichidului;

γ_v — greutatea specifică relativă a vaporilor;

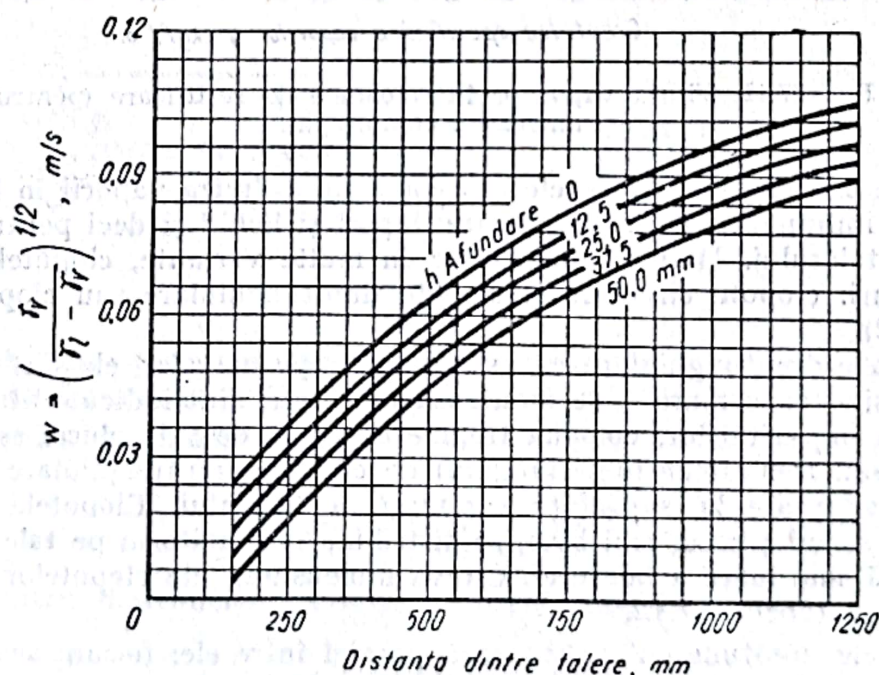


Fig. 27.40. Viteza vaporilor și grosimea stratului de lichid pe talerele coloanei.

h — afundarea ferestrelor sau crenelelor clopotelor, adică distanța de la marginea superioară a ferestrelor sau crenelelor pînă la nivelul lichidului pe taler, m;

l' — distanța dintre talere, socotită între nivelul lichidului și placa superioară, m.

Ca orientare, pentru viteza vaporilor în secțiunea totală a coloanelor lucrînd la presiunea atmosferică se iau valori cuprinse între 0,3 și 0,6 m/s.

Viteza vaporilor se poate determina și cu ajutorul fig. 27.41 în funcție de greutatea specifică a vaporilor și de distanța dintre talere. Aceste curbe au fost obținute pe baza încercărilor cu amestecul etanol-apă.

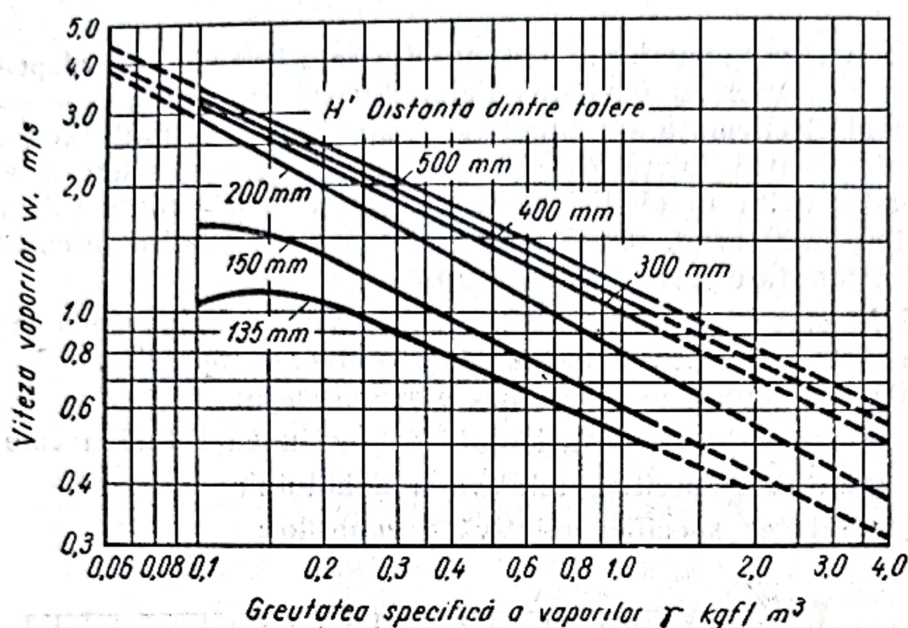


Fig. 27.41. Viteza vaporilor în coloanele de rectificare (pentru amestecul etanol-apă).

27.8.1.3. Clopotele. Clopotele au scopul de a diviza vaporii în bule mici, pentru a îmbunătăți contactul dintre vapor și lichid și deci pentru a mări eficiența talerului. Deși se construiesc în multe variante, clopotele sînt de două tipuri: clopote circulare și clopote dreptunghiulare sau clopote tunel (fig. 27.42).

Clopotele dreptunghiulare au avantajul că, pe un taler, ele sînt în număr mai mic și — ca urmare — se montează mai ușor; sînt indicate atunci cînd, din cauza impurităților, coloana trebuie curățată des; de obicei este nevoie de două sau trei dimensiuni (lungimi) de clopote dreptunghiulare pentru a putea fi adaptate la suprafața circulară a talerului. Clopotele circulare obișnuite se adaptează mai bine, se distribuie mai uniform pe taler și obțin o eficiență mai mare a talerului. Cîteva dimensiuni ale clopotelor circulare sînt date în tabelul 27.12.

Clopotele dreptunghiulare se așază paralel între ele; fiecare acoperă mai multe tuburi (gîturi) de intrare a vaporilor. Clopotele rotunde se așază cu centrele în triunghi (în hexagon). Distanța dintre clopote se stabilește ca un compromis între necesitatea de a avea o cît mai mare turbulență a lichidului (deci clopotele cît mai apropiate) și necesitatea de a evita stropiri și antrenări exagerate. Se recomandă să se lase o distanță mai mare între clopotele periferice și peretele coloanei și, de asemenea, între ultimul rînd de clopote și pragul deversorului.

Clopotele se termină cu dinți triunghiulari, uneori cu fante sau ferestre dreptunghiulare; unele tipuri de clopote au deschideri aproape tangențiale.

Partea inferioară a clopotului se sprijină pe taler sau este suspendată la o distanță de taler.

Secțiunea totală a gîturilor clopotelor unui taler se ia între 10 și 15%. La construcția clopotelor se ține seamă ca, în secțiunea curentului de vaporii în gîtul clopotului, în secțiunea de întoarcere a sensului de curgere în secțiunea dintre gîtul clopotului și clopot și în secțiunea dinților sau ferestrelor, viteza vaporilor să fie egală.

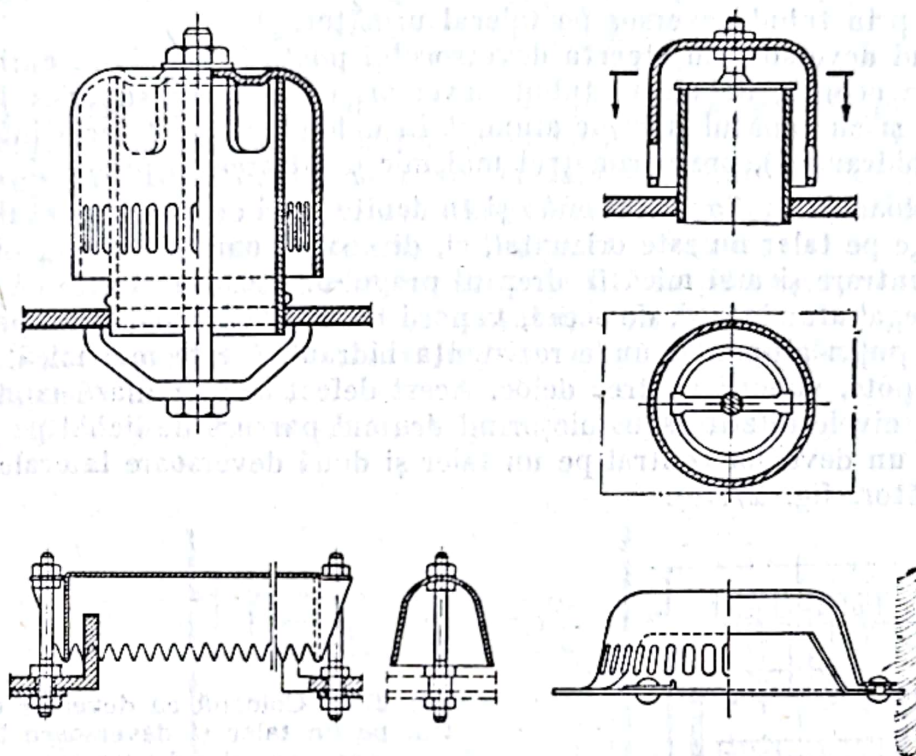


Fig. 27.42. Tipuri de clopote.

Debitul de vaporii care trece prin dinții sau ferestrele unui clopot se calculează cu formulele:

— pentru deschideri triunghiulare:

$$V_s = 0,0908N \frac{B}{2A} \sqrt{\frac{2g}{R}} h^5 \quad (27.153)$$

— pentru deschideri sau ferestre dreptunghiulare:

$$V_s = 0,1140Na \sqrt{\frac{2g}{R}} h^3 \quad (27.154)$$

în care:

V_s este debitul vaporilor prin deschiderile unui clopot, m^3/s ;

N — numărul deschiderilor (dinți sau ferestre) ale unui clopot;

A — înălțimea dinților, m ;

B — baza triunghiului dintre dinții triunghiulari, m ;

a — lățimea ferestrelor, m ;

g — accelerația gravitațională, m/s^2 ;

h — înălțimea liberă a deschiderilor (porțiunea din înălțimea deschiderilor prin care trec vaporii), m;

$$R = \rho_2 / (\rho_1 - \rho_2);$$

ρ_1 — densitatea lichidului;

ρ_2 — densitatea vaporilor.

27.8.1.4. Curgerea lichidului, praguri, deversoare. Lichidul curge de pe talerul superior prin tubul deversor, parcurge suprafața talerului printre clopote, trece peste un prag deversor, care fixează nivelul lichidului pe taler și curge prin tubul deversor pe talerul următor.

Pragul deversor sau creasta deversorului poate fi circulară, curbă sau în formă de coardă, de obicei tubul deversor, cu capătul superior la nivelul talerului și cu capătul inferior afundat în lichidul de pe talerul inferior (închidere hidraulică), are perimetrul mai mic decât creasta pragului.

La coloanele cu diametrul mare și cu debite mari de lichid, stratul de lichid care curge pe taler nu este orizontal, ci, din cauza curgerii, are grosimea mai mare la intrare și mai mică în dreptul pragului. Rezultatul este că clopotele devin neegal afundate și, de aceea, vaporii trec cu debit mai mare prin clopotele mai puțin afundate, unde rezistența hidraulică este mai mică, iar, prin unele clopote, vaporii nu trec deloc. Acest defect se remediază montând clopotele la nivele diferite sau micșorînd drumul parcurs de lichid pe taler (de exemplu un deversor central pe un taler și două deversoare laterale pe talerul următor, fig. 27.43).

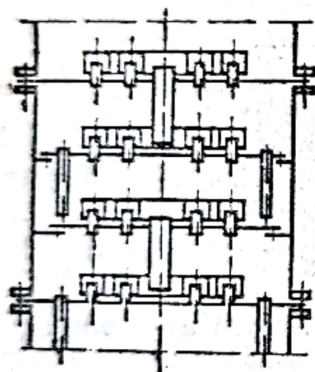


Fig. 27.43. Coloană cu deversor central pe un taler și deversoare laterale pe talerul următor.

Nivelul lichidului pe taler se stabilește, în prima aproximație, cu ajutorul diagramei din fig. 27.40.

Deversarea lichidului se face, la coloanele cu diametrul mic, peste marginea superioară a țevii deversoare, iar la coloanele cu diametrul mai mare peste un prag. Lungimea marginii țevii deversoare, în primul caz, sau lungimea (creasta) pragului se calculează pe baza relației dintre lungimea deversorului, supraînălțarea h_4 a lichidului înaintea deversorului și debitul lichidului deversat; v. și relațiile din cap. 8, tabelul 8.16, vol. I, p. 338:

— formula lui Francis: $Q = 1,84 L h_4^{1.5}$ (27.155)

— formula lui Gourley: $Q = 1,47 L h_4^{1.42}$ (27.156)

27.8.1.5. Pierderea de presiune în coloană. Pierderea de presiune la trecerea vaporilor printr-un taler, exprimată în coloană de lichid, este suma:

$$h_v = h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5 \quad (27.157)$$

h_1 este pierderea de presiune la trecerea vaporilor prin țeava de vaporii prin interiorul clopotelor, cu valoarea aproximativă:

$$h_1 = 7,1 u_r^2 \frac{\rho_v}{\rho_l} \quad (27.158)$$

h_2 este pierderea de presiune la trecerea vaporilor prin deschiderile clopotelor:

$$h_2 = 0,76 \left(\frac{\rho_v}{\rho_l - \rho_v} \right)^{1/3} \left(\frac{v_s}{a} \right)^{2/3} \quad (27.159)$$

h_3 este afundarea statică, egală cu diferența dintre nivelul pragului și nivelul marginii superioare a deschiderii;

h_4 este supraînălțarea lichidului peste creasta pragului sau deversorului, cu valoarea dedusă din ecuațiile (27.155) sau (27.156) când se cunoaște debitul lichidului și lungimea crestei;

h_5 — pierderea de presiune la trecerea lichidului pe deasupra talerului;

u_r — viteza vaporilor în țeava clopotului, m/s;

v_s — debitul vaporilor printr-o singură deschidere a clopotului, m/s;

a — lățimea deschiderii, m.

În fig. 27.44 se arată pierderile de presiune care intervin pe un taler al coloanei.

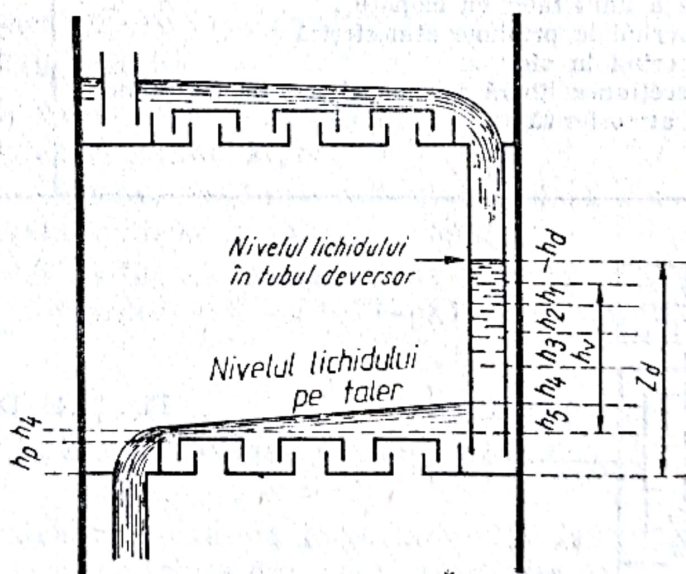


Fig. 27.44. Nivele și pierderi de presiune pe talerele coloanei.

Nivelul lichidului în tubul deversor față de placa talerului este dat de relația:

$$Z_a = h_v + h_p + h_4 + h_5 \quad (27.160)$$

h_p este înălțimea pragului, m;

h_5 — pierderea de presiune prin frecare în tubul deversor, m.

Ținând seamă că lichidul conține în suspensie bule de vaporii și spumă, densitatea lui este mai mică decât a lichidului pur și deci nivelul real în

deversor este mai ridicat decât cel care rezultă din ecuația (27.160). De aceea, distanța minimă dintre talere se ia egală cu $2Z_d$.

În tabelul 27.12 sînt indicate, pentru orientare, cîteva date constructive pentru coloanele industriale cu talere cu clopote (v. și fig. 27.45).

Tabelul 27.12

Date constructive pentru talerele coloanelor industriale

Distanța dintre talere:		
— coloane adăpostite	150—250	mm
— coloane neadăpostite	pînă la 750	mm
Raportul dintre aria secțiunilor țevilor de vapor și secțiunea liberă a coloanei	10—15	%
Diametrul clopotelor circulare	d_c 75—150	mm
Lungimea clopotelor dreptunghiulare (tunel)	peste 300	mm
Lățimea clopotelor dreptunghiulare (tunel)	75—100	mm
Înălțimea creștăturilor clopotelor	i_1 20—50	mm
Lățimea creștăturii clopotelor	b 4—10	mm
Distanța dintre două clopote vecine	25—40	mm
Distanța dintre ultimul rînd de clopote și prag	aprox. 75	mm
Distanța dintre clopotele periferice și perete	35—40	mm
Viteza vaporilor în deschiderile clopotelor	2—6	m/s
Înălțimea pragului	aprox. 60	mm
Viteza lichidului în țevile deversoarelor	0,1—0,2	m/s
Rezistența hidraulică a unui taler cu clopote		
— în coloanele lucrînd la presiune atmosferică	25—50	mm apă
— în coloanele lucrînd în vid	10—25	mm apă
Viteza vaporilor în secțiunea liberă a coloanei în coloanele funcționînd la presiune atmosferică	0,3—0,6	m/s
Afundarea statică	h_s 12—25	mm

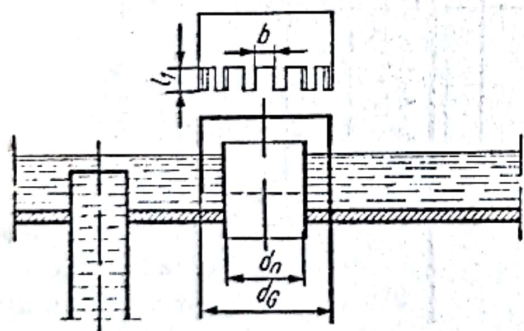


Fig. 27.45. Dimensiunile clopotelor.

27.8.2. Coloane cu talere din plăci perforate sau site

La aceste coloane, talerele (fig. 27.46) sînt table perforate sau site prin ale căror găuri străbat vaporii. Lichidul curge, ca și pe talerele cu clopote, spre deversorul care îl conduce pe talerul următor.

Coloanele cu site au avantajul construcției mai simple și al sensibilității mai reduse față de eventualele materii în suspensie ale amestecului de rectificat. Dezavantajul principal este domeniul restrîns de debite la care ele funcționează cu eficacitate bună: la debite prea mari de vapor, pierderea

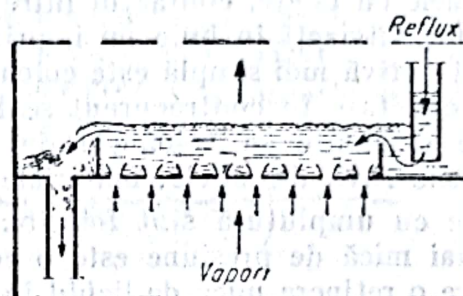
de presiune a vaporilor prin găurile talerului crește mult, iar, la debite prea mici, lichidul curge prin găurile talerului.

La debite convenabile, eficacitatea talerului cu site este aproximativ egală cu cea a talerelor cu clopote.

Pierderea de presiune la trecerea vaporilor prin găurile talerului se calculează cu formula:

$$h_s = 0,0004 \frac{\sigma}{d \rho_l} + 0,27 \frac{\rho_l}{\rho_v} w_s^2 \quad (27.158)$$

Fig. 27.46. Talere cu site.



în care:

h_s — pierderea de presiune la trecerea vaporilor prin găurile talerului, în coloana de lichid;

σ — tensiunea superficială, dyn/cm;

d — diametrul găurilor, m;

ρ_l — densitatea lichidului, kg/m³;

ρ_v — densitatea vaporilor, kg/m³;

w_s — viteza vaporilor în găurile talerului, dedusă din debitul vaporilor și suprafața liberă a talerului, m/s.

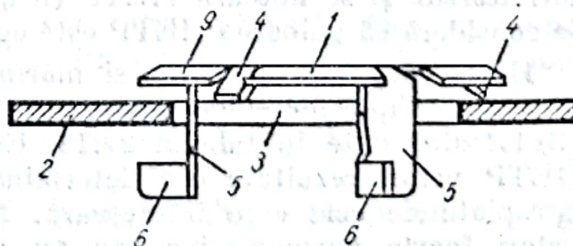
Găurile talerului se fac cu diametrul de 2,5—12 mm; suprafața liberă (suprafața totală a găurilor) este de 0,10—0,15 din suprafața totală a talerului.

27.8.3. Coloane cu talere cu valve

Talerele cu valve au avantaje importante: 1) funcționare avantajoasă într-un domeniu larg de debite de vaporizare (între 10 și 90% din debitul de înecare), 2) eficacitate superioară talerelor cu clopote, 3) evitarea eventualelor depuneri pe talere, 4) reducerea diametrului coloanei (cu aproximativ 10%), 5) reducerea investiției și întreținerii.

Fig. 27.47. Construcția și funcționarea valvelor (construcție Glitsch-Gutehoff-nungshütte):

1 — valvă; 2 — placa talerului; 3 — intrarea vaporilor; 4 — suport care fixează poziția inferioară; 5 — picioare de ghidaj; 6 — opritoare care limitează poziția superioară.



În fig. 27.47 este arătată schematic construcția unei valve. Funcționarea valvelor și rezultatele obținute se bazează pe ridicarea lor (și deci mărirea secțiunii de trecere) astfel încât viteza de ieșire a vaporilor să se mențină aproximativ constantă indiferent de debit. Trei valve înlocuiesc un clopot.

27.8.4. Coloane cu umplutură

În coloanele cu talere, contactul între vapori și lichid este efectul barbotării vaporilor, divizați în bule mici, prin stratul de lichid de pe talere. O soluție constructivă mai simplă este coloana cu umplutură, în care contactul între cele două faze în contracurent se realizează pe suprafața umpluturii. Umpluturile obișnuite în coloanele de rectificare industriale sînt inelele *Raschig* și șeile *Berl*, din sticlă, materiale ceramice și metalice.

Coloanele cu umplutură sînt folosite: a) pentru rectificări în vid unde pierderea mai mică de presiune este o condiție esențială, b) pentru rectificările în care o reținere mică de lichid în coloană este preferabilă (rectificări discontinue), c) pentru rectificarea amestecurilor corosive, întrucît coloanele cu umplutură pot fi cu ușurință construite din materiale anticorosive, d) pentru rectificare la scară redusă (debite mici) și e) pentru rectificări la scară redusă care necesită coloane cu mare putere de separare.

Dimensiunile principale pentru proiectarea coloanelor cu umplutură sînt diametrul coloanei și înălțimea stratului de umplutură.

27.8.4.1. Diametrul coloanei cu umplutură. Transferul de materie între vapori și lichid este avantajat de viteze mari ale vaporilor. Totuși, vitezele fluidelor trebuie astfel alese încît regimul de funcționare să nu se apropie prea mult de regimul de înecare (v. vol. I, 8.3.13.3, c). Se recomandă ca la proiectare să se ia viteza vaporilor egală cu 50—75% din viteza de înecare.

Calculul vitezii vaporilor pe baza pierderii de presiune intervine numai cînd coloana lucrează sub vid. Pentru calculul pierderii de presiune prin stratul de umplutură v. vol. I, 8.3.13.

27.8.4.2. Înălțimea stratului de umplutură. În coloanele cu talere, separarea fracțiunilor se realizează în salturi, pe talerele coloanei. În coloanele cu umplutură, variația concentrațiilor se face continuu în lungul umpluturii.

Înălțimea stratului (coloanei) de umplutură se calculează prin două metode bazate pe concepții diferite:

— După una din metode, se consideră ca unitate de separare înălțimea stratului de umplutură avînd același efect de separare ca al unui taler teoretic. Această înălțime de umplutură se numește *înălțimea echivalentă unui taler teoretic* și se notează HETP (height equivalent to a theoretical plate). Se consideră că valoarea HETP este constantă pentru toate talerele coloanei.

HETP depinde de forma și mărirea umpluturii, de mărirea coloanei, de viteza vaporilor și de amestecul care se rectifică. Cîteva valori pentru HETP sînt date în tabelul 27.13. Este preferabil să se folosească pentru HETP valori rezultate din determinări experimentale în condiții cît mai apropiate de cele care interesează. Numeroasele formule de corelare dau valori foarte aproximative sau au valabilitate pentru domenii restrînse.

Cînd se cunoaște HETP și numărul N de talere teoretice pentru separare a din coloană, calculat cu una din metodele descrise la coloanele cu talere, înălțimea stratului de umplutură este dată de ecuația:

$$I = N(\text{HETP}) \quad (27.159)$$

Conceptul de înălțime echivalentă unui teler teoretic nu este corect din punct de vedere fizic, pentru că nu se bazează pe fenomenul de transfer continuu de masă, caracteristic coloanelor cu umplutură. Deși neștiințifică, determinarea înălțimii coloanei cu ecuația (27.159) este comodă în aplicațiile practice și se folosește cu rezultate bune cînd condițiile de lucru nu diferă mult de cele în care s-a experimentat pentru valoarea lui HETP utilizată în calcul.

Printre ecuațiile propuse pentru HETP este și ecuația lui *Ellis*, stabilită pentru coloane cu umplutură din inele *Raschig* de 25–50 mm.

$$\text{HETP} = 18d + 12m \left(\frac{G_v}{G_l} - 1 \right)$$

unde:

d este diametrul inelelor *Raschig*, m;

m — panta medie a curbei de echilibru;

G_v — debitul de masă al vaporilor;

G_l — debitul de masă al lichidului.

O altă metodă, corectă din punct de vedere principal, folosește noțiunea de *unitate de transfer*. Înălțimea coloanei este dată de produsul dintre NTU (number of transfer units) = numărul unităților de transfer și HTU (height equivalent to a transfer unit) = înălțimea de umplutură echivalentă unității de transfer:

$$I = (\text{NTU})(\text{HTU}) \quad (27.160)$$

Ca și la absorbție, v. ecuațiile (26.77), (26.79) și (26.81), transferul de masă în coloana de rectificare este dat de ecuațiile:

$$\int_{(y^*-y)_1}^{(y^*-y)_2} \frac{dy}{y^*-y} = \frac{k'_g A}{G'_v} I \quad (27.161)$$

$$\int_{(x-x^*)_1}^{(x-x^*)_2} \frac{dx}{x-x^*} = \frac{k'_l A}{G'_l} I \quad (27.162)$$

Prin identificare cu ecuația (26.77) se definește:

Integrala din ecuația (27.161), expresie adimensională, deci un număr $(\text{NTU})_v$ = numărul unităților de transfer din coloană, raportat la vaporii;

Integrala din ecuația (27.162), expresie adimensională, de asemenea un număr $(\text{NTU})_l$ = numărul unităților de transfer din coloană, raportat la lichid;

$G'_v/k'_g A$ (expresie de natura unei lungimi) = $(\text{HTU})_v$ = înălțimea unității de transfer, raportată la vaporii;

$G_i/k_i' A$ (expresie de natura unei lungimi) $= (HTU)_i =$ înălțimea unității de transfer, raportată la lichid.

În ecuațiile de mai sus, notațiile au următoarele semnificații:

x este fracția molară în component volatil, în lichid;

y — fracția molară în component volatil, în vapori;

x^* — fracția molară a lichidului în echilibru cu y ;

y^* — fracția molară a vaporilor în echilibru cu x ;

A — aria activă a umpluturii pe unitatea de înălțime a coloanei;

k_g' — coeficient de transfer de substanță, în faza de vapori;

k_l' — coeficient de transfer de substanță, în faza lichidă;

G_v' — fluxul molar (debitul molar pe unitatea de secțiune) al vaporilor;

G_l' — fluxul molar al lichidului.

Indicii 1 și 2 se referă la extremitățile coloanei.

Relațiile dintre x , y , x^* , y^* rezultă din fig. 27.48.

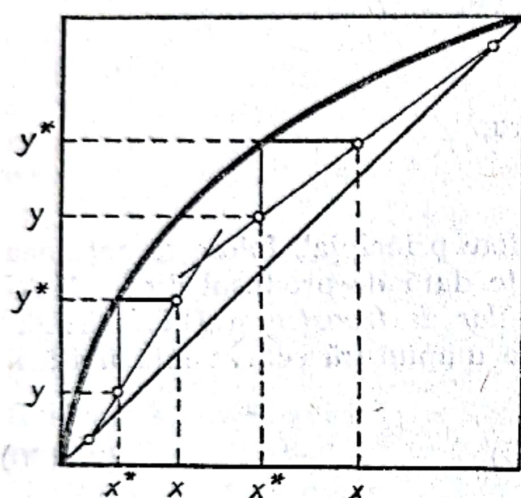


Fig. 27.48. Diagrama de echilibru pentru calculul NTU.

În această figură, liniile de operație sînt identice cu cele din diagramele pentru calculul numărului de talere teoretice.

Numărul de unități de transfer (NTU) se calculează efectuînd integralele din (27.161) și (27.162) prin integrare grafică. Pentru coloana de concentrare se trasează, în funcție de x (între x_F și x_D), curba $1/(y^* - y)$ sau $1/(x - x^*)$ cu ajutorul distanțelor $(y^* - y)$ sau $(x - x^*)$ măsurate pe diagramă și se planimează aria de sub curbă. În același mod se procedează pentru secțiunea de epuizare, făcînd integrarea grafică între x_W și x_F . Pentru calculul înălțimii unității de transfer (HTU) nu există încă metode sigure: singura posibilitate este să se recurgă la valori determinate experimental pe o coloană care funcționează în condiții apropiate (v. și tabelul 27.13).

27.9. Rectificarea amestecurilor gazoase lichefiate

Separarea componentelor unui amestec gazos se poate face: a) prin procedee de difuziune în fază gazoasă (v. cap. 25), bazate pe diferența între coeficienții de difuziune ai componentelor, b) prin absorbție (v. cap. 26) pe baza diferenței de solubilitate a gazelor componente într-un lichid; c) prin adsorbție (v. cap. 29), ca urmare a acțiunii selective asupra componentelor amestecului.

Tabelul 27.13

Valori experimentale pentru (HETP) sau (HTU)

Umplutura	Dimensiune nominală mm	Înălțimea umpluturii m	Diametrul coloanei m	Amestecul rectificat	$w_v \gamma_v$ kg/m ² h	HETP sau HTU m
1	2	3	4	5	6	7
Inele Raschig ceramice	50	3,05	0,30	Etanol-apă	4 000	0,67
	25	3,05	0,30		3 840	0,365
	12,5	2,70	0,125		2 680	0,30
	12,5	2,70	0,125	Tricloretilenă-toluen	976	0,44
	12,5	2,70	0,125		3 420	0,38
	12,5	2,70	0,120		1 950	0,395
	12,5	2,70	0,120		5 860	0,212
	12,5	1,52	0,120		2 440	0,265
	12,5	1,52	0,120		8 300	0,212
	12,5	2,70	0,125	Tetraclorură de carbon-benzen	1 220	0,61
	12,5	2,70	0,125		5 620	0,38
	12,5	1,22	0,150	Alcool izopropilic-apă	730	0,09—0,18
	12,5	1,22	0,150		2 200	0,09—0,18
	12,5	2,57	0,050	n-Heptan-metilciclohexan	970	0,18
	12,5	2,57	0,050		1 950	0,21
	12,5	2,57	0,050		3 420	0,18
	12,5	2,57	0,050		4 880	0,15
	6,8	2,43	0,30	Etanol-apă	1 562	0,395
	6,8	2,43	0,30		2 930	0,30
	6,8	2,58	0,050	n-Heptan-metilciclohexan	488	0,15
	6,8	2,58	0,050		1 465	0,18
	6,8	2,58	0,050		3 900	0,12
Inele Raschig de sticlă	10,2	1,00	0,0345	Etanol-apă	244	0,09
	10,2	1,00	0,0345		3 420	0,15
	6,4	2,57	0,050	n-Heptan-metilciclohexan	2 400	0,15
	6,4	0,456	0,050		2 200	0,08
	6,4	0,456	0,050	Azot-oxigen	6 700	0,05
	6,4	0,252	0,050		2 200	0,06
	6,4	0,252	0,050		5 570	0,04
	4,5	1,00	0,0345	Etanol-apă	244	0,06
	4,5	1,00	0,0345		3 420	0,12

Tabelul 27.13 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
Șei Berl ceramice	25	2,74	0,30	Etanol-apă	732	0,425
	25	2,74	0,30		4 700	0,335
	12,5	3,00	0,30		927	0,455
	12,5	3,00	0,30		4 500	0,273
	12,5	2,58	0,050	n-Heptan-metil- ciclohexan	976	0,176
	12,5	2,58	0,050		3 420	0,170
	12,5	2,58	0,050		4 880	0,158
	12,5	0,46	0,050	Azot-oxigen	2 990	0,109
	12,5	0,46	0,050		8 800	0,094
	12,5	0,46	0,050		2 440	0,085
	6,4	0,46	0,050		6 840	0,061
	6,4	0,30	0,250		1 950	0,120
	6,4	0,30	0,250		3 270	0,106
	6,4	1,22	0,200		1 950	0,212
	6,4	1,22	0,200		3 270	0,164
Șei Berl de aluminu	12,5	2,58	0,050	n-Heptan-metil- ciclohexan	1 455	0,15
	12,5	2,58	0,050		3 420	0,137
	12,5	2,58	0,050		5 860	0,103
Granule de carborundum	2,36	2,57	0,050		1 320	0,045—0,091

lui gazos, pe care o au substanțele adsorbante specifice și d) prin lichefiere urmată de rectificare.

Această ultimă posibilitate folosește diferența de volatilitate a componentelor în stare lichidă, după lichefierea amestecului gazos. Acest procedeu de separare este mult mai răspândit — în mari unități industriale — pentru separarea oxigenului și azotului din aer (uneori inclusiv separarea argonului și a gazelor rare din aer: neon, heliu, kripton, xenon). Interesul principal îl are separarea oxigenului, fie ca oxigen pur (peste 99,7%) sau ca oxigen de 85—95%, acesta din urmă fiind folosit deseori pentru obținerea unui aer îmbogățit în oxigen (30—60%), cu aplicații industriale importante. Azotul separat din aer își găsește uneori întrebuințare în sinteza amoniacului.

Alte aplicații ale rectificării amestecurilor gazoase: 1) separarea hidrogenului din gazele de cocserie, în scopul folosirii lui la sinteza amoniacului, 2) separarea etilenei din gazele de rafinărie sau cocserie, 3) separarea heliului din gazele naturale, 4) separarea izotopului greu (în formă de D_2 sau HD) al hidrogenului ș.a.

27.9.1. Rectificarea aerului lichid

Separarea oxigenului și azotului din aerul lichefiat este posibilă prin diferența lor de volatilitate; azotul este componentul mai volatil. În fig. 27.12 sînt arătate diagramele de fierbere ale sistemului azot-oxigen la diferite presiuni.

Din fig. 27.12 rezultă că separarea este mai ușoară la presiuni mai mici și că faza de vapori este întotdeauna mai săracă în oxigen decât lichidul; de exemplu, la presiunea atmosferică, aerul lichid cu 21% vol. oxigen este în echilibru cu faza gazoasă (vapori) numai cu 7% vol. oxigen.

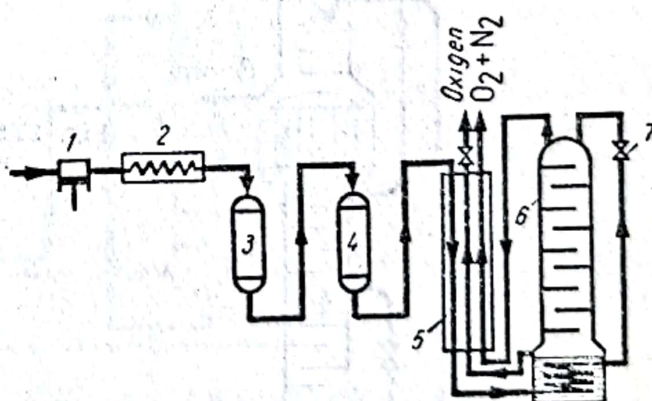
Deși rectificarea gazelor lichefiate decurge după aceleași legi ca și rectificarea amestecurilor lichide, există diferențe de mare importanță practică și economică, rezultate din temperaturile joase la care se lucrează și din condiția prețului scăzut al produselor, deseori de mare tonaj și uneori de mare puritate. La unitățile mici, se preferă instalațiile mai simple care cer manoperă puțină, chiar dacă eficacitatea termodinamică este coborâtă. Pentru instalații mari se urmărește micșorarea consumului de energie, deși investițiile cresc prin complicarea instalației.

27.9.1.1. Instalații cu coloană de epuizare. În fig. 27.49 este reprezentată schema unei instalații simple pentru separația (parțială) a oxigenului din aer.

Aerul, comprimat pînă la aproximativ $63,8 \cdot 10^5$ Pa (60 atm), este răcit cu apă și apoi purificat prin eliminarea dioxidului de carbon (absorbție în hidroxid de sodiu) și a vaporilor de apă (absorbție pe alumină activată). După răcire într-un schimbător de căldură, aerul intră în serpentina de la baza coloanei, unde se răcește mai departe, cedînd căldură pentru aducerea la fierbere a oxigenului. La ieșirea din serpentina fierbătorului, aerul este încă în stare gazoasă, dar se lichefiază prin destindere pînă aproape de presiunea atmosferică, într-un ventil de laminare pe conducta care îl aduce în partea superioară a coloanei. Coloana are rolul secțiunii de epuizare în care refluxul este chiar lichidul de alimentare; echilibrul lichid-vapori la vîrfurile coloanei corespunde la aproximativ $x=0,21$ și $y=0,07$ (fracții molare); gazul rezultat la vîrfurile coloanei este deci azot cu aproximativ 7% oxigen, iar gazul obținut în apropierea fierbătorului este oxigen pur (pînă la 99,8%, depinzînd de numărul și eficacitatea talerelor); randamentul în oxigen este deci de aproximativ 2/3. Gazele reci, rezultate din coloană, trec prin schimbătorul de căldură,

Fig. 27.49. Schema instalației cu coloană de epuizare pentru separarea oxigenului din aer:

1 — compresor; 2 — răcitor; 3 — absorber cu hidroxid de sodiu; 4 — absorber cu alumină; 5 — schimbător de căldură; 6 — coloană de rectificare; 7 — ventil de laminare.



răcind în contracurent aerul care intră în coloană. În aceste instalații se consumă aproximativ $1,5-1,6$ kWh/m³ de oxigen separat.

27.9.1.2. Instalații cu coloană simplă. Pentru a obține și azotul în stare pură, realizînd totodată și un bun randament în oxigen, s-a adăugat și secțiunea de concentrare a coloanei, parcursă, în jos, de oxigen din ce în ce mai concentrat și, în sus, de azot, sub un reflux de azot obținut prin lichefierea

unei părți din azotul rezultat ca produs (distilat). Lichefierea se face, de exemplu (fig. 27.50), prin comprimarea azotului la aproximativ $4,5 \cdot 10^5$ Pa (4 atm), răcirea lui într-o a doua serpentină afundată în oxigenul lichid din fierbătorul coloanei și destinderea într-un ventil de laminare.

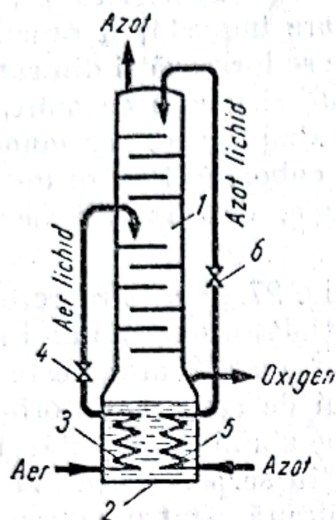


Fig. 27.50. Instalație cu coloană simplă (de concentrare și epuizare) pentru separarea oxigenului și azotului din aerul lichefiat:

1 — coloană de rectificare; 2 — fierbătorul coloanei; 3 — serpentină pentru răcirea aerului; 4 — ventil de laminare pentru lichefierea aerului; 5 — serpentină pentru răcirea azotului; 6 — ventil de laminare pentru lichefierea azotului de reflux.

27.9.1.3. Instalații cu coloană dublă. Aproape toate instalațiile actuale separă componentii principali ai aerului într-o coloană dublă, imaginată de Linde acum peste o jumătate de secol.

Coloana dublă (fig. 27.51) este formată din două coloane suprapuse, astfel încât fierbătorul coloanei superioare să fie și condensatorul coloanei inferioare.

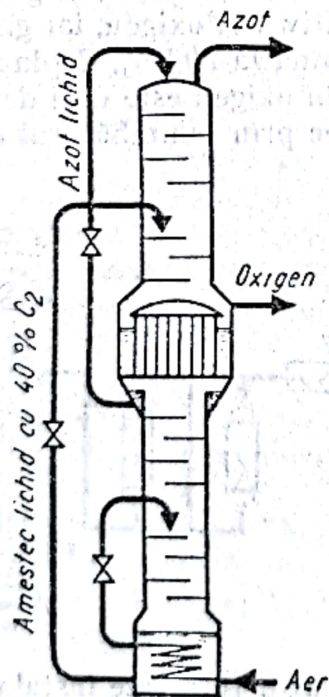


Fig. 27.51. Coloană dublă pentru rectificarea aerului.

ferioare; vaporii coloanei inferioare, concentrându-se în țevile condensatorului, dau căldura necesară pentru fierberea lichidului de la baza coloanei superioare. Condensatorul este astfel construit încât cea mai mare parte a condensatului cade din nou ca reflux în coloană, iar restul este cules de o rigolă circulară, montată în interiorul coloanei superioare sub condensator.

Aerul comprimat și răcit intră în serpentina fierbătorului coloanei inferioare, unde, cedînd căldură, se răcește mai departe, trece printr-un ventil de laminare care îl lichiefiază prin destindere pînă la aproximativ $5,1 \cdot 10^5$ Pa (5 atm); în această stare intră la partea inferioară a coloanei și este rectificat, obținîndu-se: 1) în condensator azot aproape pur, din care o parte cade ca reflux în coloană, iar restul este colectat în rigola de sub condensator și 2) în fierbător, un amestec azot-oxigen cu 35—40% oxigen. Acest amestec, după destindere pînă aproape de presiunea atmosferică, este rectificat în coloana superioară în care refluxul este azotul colectat în coloana inferioară, introdus în vîrfurile coloanei superioare după răcire și destindere. În partea superioară se obține azot practic pur, în stare lichidă sau gazoasă, iar în fierbătorul coloanei superioare se adună oxigen pur. Între temperatura azotului în condensatul coloanei inferioare și temperatura oxigenului în condensatorul coloanei superioare trebuie să fie o diferență de aproximativ doi kelvini.

Condițiile de temperatură, presiune și concentrație sînt strîns legate între ele; de obicei, produsele ies din coloană în stare lichidă, în condensatorul coloanei rămîn în stare gazoasă neon și heliu.

Puritatea produselor depinde de condițiile de lucru: diferitele temperaturi și presiuni, numărul de talere, refluxul etc. Nu se pot obține simultan ambele produse (azotul și oxigenul) în stare pură, atît din cauza argonului care are volatilitate intermediară între azot și oxigen și rămîne deci cu unul dintre aceste produse, cît și din cauza necesității de fracționare în condiții stabile.

În fig. 27.52 este arătată o coloană dublă împreună cu instalația de răcire după procedeul Claude.

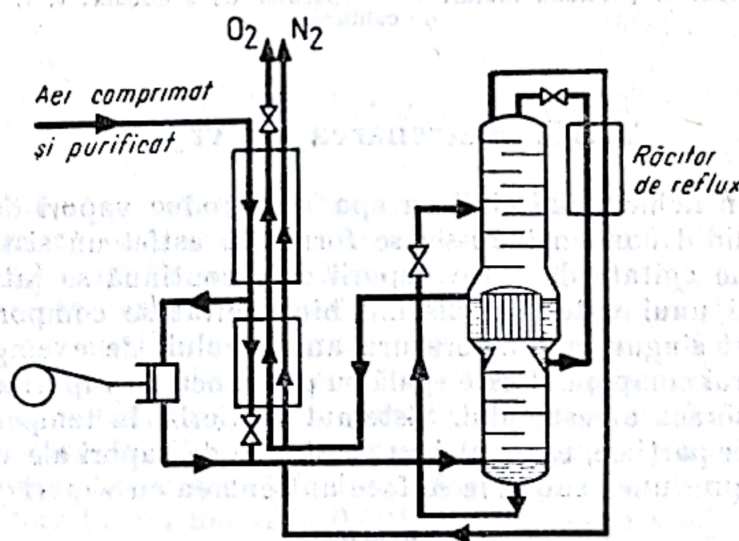


Fig. 27.52. Instalație pentru rectificarea aerului lichid, cu răcire după procedeul Claude.

Cu creșterea producției, instalațiile se complică mult din cauza necesității de a micșora consumul specific de energie. În fig. 27.53 este reprezentată o instalație pentru producerea oxigenului de 98% și azotului de 99,95% puritate.

În partea inferioară a coloanei duble intră: 1) aerul rezultat din destinderea pînă la $6,1 \cdot 10^5$ Pa (6 atm) a aerului comprimat de la $122 \cdot 10^5$ — $203 \cdot 10^5$ Pa (120—200 atm), după înlăturarea dioxidului de carbon și umezelii, și răcit

în schimbătoare de căldură și 2) aer în stare de gaz la presiune joasă ($6,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 6 \text{ atm}$) epurat și răcit. Caracteristica principală a instalației este evacuarea din coloana superioară a unui curent de oxigen impur folosit pentru răcirea aerului de presiune înaltă și de presiune joasă care intră în coloana de separare. Raportul dintre debitele de aer la presiunea înaltă și cel la presiunea joasă este de aproximativ 1 : 4.

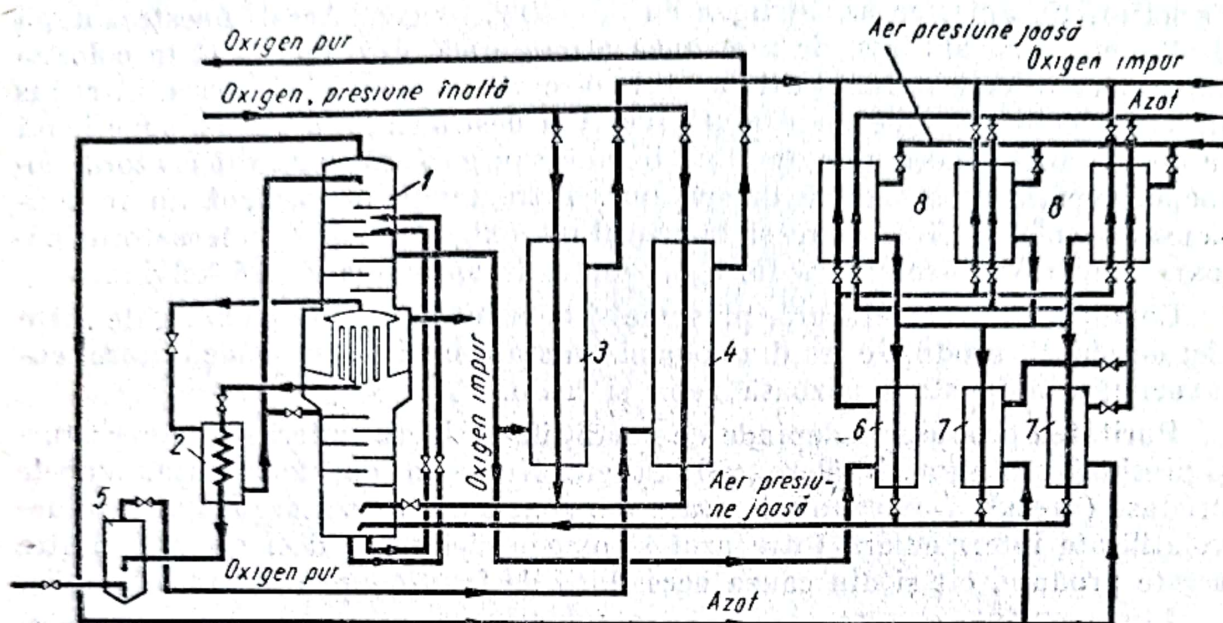


Fig. 27.53. Instalație pentru separarea aerului în oxigen de 98% și azot de 99.95%: 1 — coloană dublă de rectificare; 2 — condensator suplimentar; 3, 4 — schimbătoare de căldură pentru răcirea aerului la presiune înaltă; 5 — separator de acetilenă; 6, 7, 8 — schimbătoare de căldură.

27.10. Antrenarea cu vapori

Dacă într-un lichid nemiscibil cu apa se introduc vapori de apă, aceștia vor încălzi lichidul condensându-se; se formează astfel un sistem de lichide nemiscibile, bine agitate de către vaporii care continuă să intre.

Componentii unui sistem nemiscibil bine agitat se comportă ca și când fiecare s-ar găsi singur la temperatura amestecului: de exemplu, presiunea parțială a fiecărui component este egală cu presiunea de vapori a componentului pur, la presiunea amestecului. Sistemul va fierbe la temperatura la care suma presiunilor parțiale, egale aici cu presiunile de vapori ale componentelor, va coincide cu presiunea sub care se face antrenarea cu vapori

$$\frac{p_A = P_A}{p_B = P_B} \\ p_A + p_B = P_A + P_B = p$$

p_A, p_B sînt presiuni parțiale;

P_A, P_B — presiuni de vapori ale componentelor la temperatura de fierbere;

p este presiunea (totală) sub care se face antrenarea cu vapori.

În fig. 27.10 este prezentată diagrama p, t pentru două lichide nemiscibile între ele: apa (A) și benzenul (B). Prin adunarea celor două curbe se ob-

ține curba ($P_A + P_B$); punctul de intersecție al acestei curbe cu orizontala în p (presiunea din fierbător) corespunde pe abscisă la temperatura lichidului în timpul antrenării cu vapori. Această temperatură este inferioară punctelor de fierbere t_A și t_B la care componentii ar fierbe separat sub presiunea p . De exemplu, sistemul benzen-apă fierbe sub $1,013 \cdot 10^5$ Pa (760 torr) la $69,4^\circ\text{C}$, deși temperaturile de fierbere ale componentilor sînt respectiv $80,2$ și $100,0^\circ\text{C}$. Temperatura de fierbere a sistemului este aceeași indiferent de compoziția lui globală. În tot timpul fierberii, temperatura se menține constantă și sare brusc la t_A sau t_B după natura componentului în exces, rămas în aparat după vaporizarea completă a celuilalt. Concentrația vaporilor este constantă; după legea lui Dalton,

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Avantajul principal al antrenării cu vapori este micșorarea temperaturii de fierbere, la care se poate adăuga și efectul depresiunii, dacă se lucrează sub vid.

Teoretic, pentru antrenare se pot folosi orice alți vapori sau gaze; este important ca acești vapori să fie astfel aleși încît separarea substanței antrenante de substanța antrenată să se facă printr-o operație simplă; din acest motiv sînt preferați vaporii de apă care, în multe cazuri, se separă ușor prin condensare și decantare.

Antrenarea cu vapori se aplică la purificarea substanțelor organice termolabile sau cu punct înalt de fierbere (purificarea acizilor grași etc.), la separarea benzenului din gazele de cocserie ș.a.

27.11. Distilarea moleculară

Pentru distilarea substanțelor termolabile și a celor greu volatile se recurge la micșorarea temperaturii prin coborîrea presiunii de distilare. Coborîrea presiunii este însă limitată la 2—5 mm chiar și în aparatele de laborator. Această presiune în fierbătorul distilatorului reprezintă pierderea de presiune necesară trecerii vaporilor din fierbător în condensator, cu debit acceptabil. Din cauza volumului specific mare al vaporilor la presiuni mici, debitul de masă al substanței scade repede cu coborîrea presiunii. Hickman și Sanford au calculat că dacă la 10 torr o anumită cantitate de substanță distilă în 0,5 min, aceeași cantitate distilă la 1 torr într-o oră, la 0,1 torr într-o săptămîină, la 0,01 torr în doi ani și la 0,001 torr în 40 de ani.

Distilarea moleculară este un procedeu de distilare care întrunește un ansamblu de mijloace pentru mărirea debitului de distilare la presiuni de aproximativ $0,13$ Pa (10^{-3} torr), prin intensificarea celor patru procese elementare ale procedurii: 1) difuzarea componentilor prin lichid, 2) vaporizarea la suprafața lichidului, 3) transportul vaporilor la suprafața de condensare și 4) condensarea pe suprafața condensatorului.

În *procedeul de difuziune a componentului prin lichid*, componentul care va fi vaporizat trebuie să fie furnizat la suprafața de vaporizare și, pe de altă parte, componentul greu trebuie înlăturat de la suprafață. Aceste rezultate

se obțin prin următoarele mijloace: a) micșorarea grosimii stratului de lichid (uneori pînă la sutimi de milimetru, lucrînd în aparate cu film descendent sau cu film ascendent (centrifugat), b) mărirea temperaturii lichidului (creșterea coeficienților de difuziune), adică introducerea unui flux suficient de căldură pentru a menține temperatura suprafeței (care se răcește prin vaporizare), ceea ce implică, de asemenea, un strat subțire de lichid pentru a nu mări prea mult temperatura lichidului și c) reînnoirea suprafeței de vaporizare printr-o turbulență intensă.

Viteza de vaporizare la suprafața lichidului este dată de ecuația:

$$q = 5,83 \cdot 10^{-2} p \sqrt{\frac{M}{T}} F$$

în care:

- q este fluxul de vaporizare;
- p — presiunea vaporilor, torr;
- M — masa moleculară, g/mol;
- T — temperatura absolută, K;
- F — factor depinzînd de natura substanței, a impurităților etc., cu valori cuprinse între 0,01 și 0,1.

Procesul elementar de vaporizare este accelerat prin creșterea temperaturii (care influențează favorabil presiunea vaporilor p mai mult decît efectul negativ al temperaturii de la numitorul fracției de sub radicalul ecuației de mai sus). Un alt mijloc de creștere a debitului de vaporizare este mărirea suprafeței de vaporizare.

Intensificarea transportului vaporilor de la suprafața de vaporizare la suprafața de condensare se realizează prin: a) evitarea ciocnirilor și, deci evitarea întoarcerii moleculelor în spațiul dintre cele două suprafețe, lucrîndu-se în vid la aproximativ 0,13 Pa (10^{-3} torr), în care drumul liber mijlociu al moleculelor (între două ciocniri) este de ordinul de mărime al distanței dintre suprafețe și b) dispunerea paralelă a celor două suprafețe.

Intensificarea procesului de condensare se obține prin răcirea intensă a suprafeței de condensare (o diferență de cel puțin 70 kelvini între temperatura de vaporizare și temperatura de condensare); în acest mod se poate considera că toate moleculele care lovesc suprafața rece se condensează.

27.11.1. Aparare de distilare moleculară

Aparatul schițat în fig. 27.54 realizează condițiile distilării moleculare în strat subțire descendent: amestecul inițial măsurat, preîncălzit și degazat se prelinge pe cilindrul interior, este vaporizat prin încălzire electrică și vaporii se condensează pe suprafața interioară a cilindrului exterior; două rigole colectează separat reziduul (fracțiunea grea) și distilatul (fracțiunea ușoară). Aparatul atinge dimensiuni de 0,50 m diametru și 10 m înălțime, producție pînă la 60 l/h.

În fig. 27.55 este schițat unul dintre cele mai răspîndite aparate industriale de distilare moleculară.

În interiorul unei mantale izolate termic se rotește un rotor tronconic de aluminiu, astfel încît lichidul de separat — adus la partea inferioară a

rotorului — se urcă, sub acțiunea forței centrifuge, în film subțire, pe perețele rotorului. Încălzirea rotorului se face, prin radiație, din exteriorul lui. Suprafața rece (de condensare) nu este paralelă cu cea caldă (de vaporizare); condensatorul este format din plăci de aluminiu prinse de țevile prin care curge apa de răcire. Plăcile de aluminiu au șanțuri pentru colectarea fracțiilor separate (în figură trei fracțiuni). În tabelul 27.14 sînt indicate cîteva date asupra aparatului industrial cu rotor tronconic.

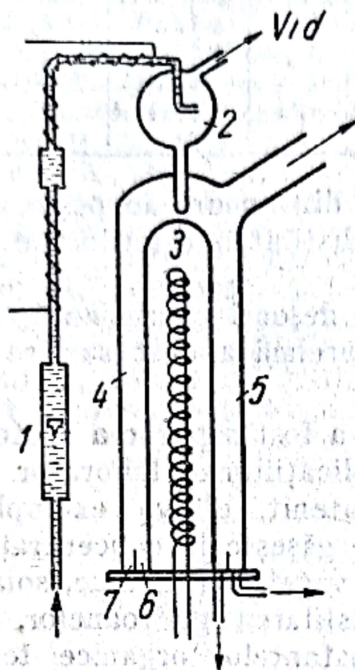


Fig. 27.54. Aparat de distilare moleculară cu film descendent:

1 — fluometru; 2 — spațiu de degazare; 3 — încălzire electrică; 4 — suprafață de vaporizare; 5 — suprafață de condensare; 6 — rigolă pentru colectarea rezidului; 7 — rigolă pentru colectarea distilatului.

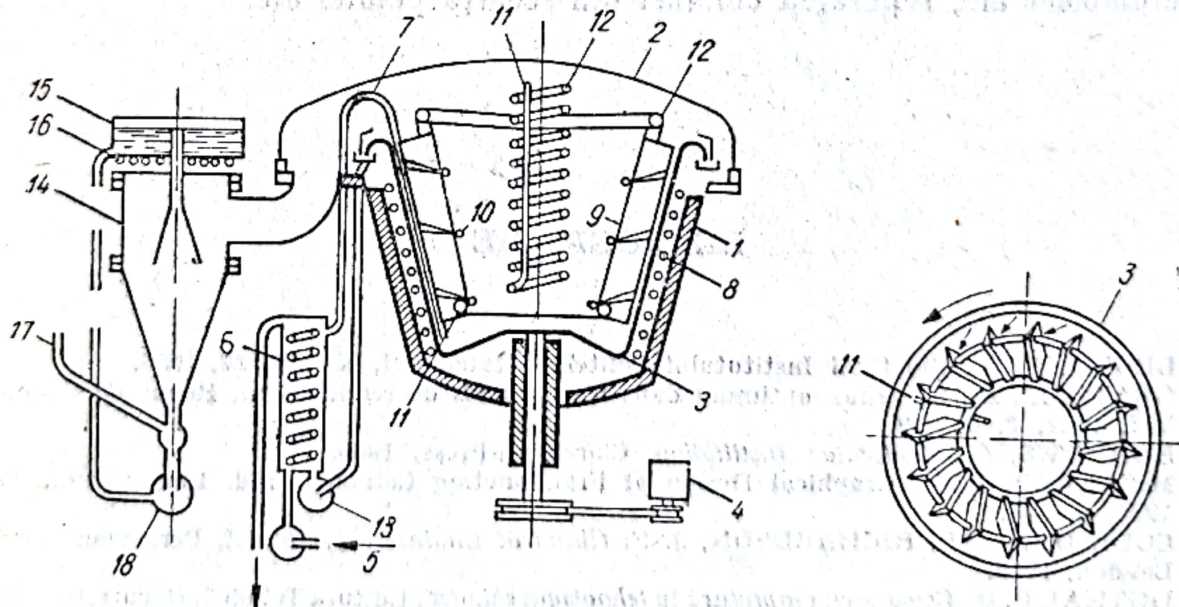


Fig. 27.55. Aparat industrial de distilare moleculară cu film centrifugat (Hickman):

1 — mantaua aparatului cu izolație termică interioară; 2 — capac; 3 — rotor tronconic; 4 — electromotor; 5 — alimentare cu lichid de distilat; 6 — schimbător de căldură; 7 — conductă pentru aducerea lichidului de alimentare la baza rotorului; 8 — spirală de încălzire prin radiație; 9 — condensator cu paletă (detaliul din dreapta figurii); 10 — conductă pentru colectarea distilatului; 11 — intrarea apei de răcire; 12 — ieșirea apei de răcire; 13 — pompă pentru evacuarea rezidului; 14 — pompă de vid (de condensare); 15 — evaporator; 16 — încălzitor; 17 — legătura la pompa de vid preliminar; 18 — pompă de circulație.

Date caracteristice pentru distilatorul molecular cu rotor tronconic

Diametrul superior al rotorului	1,55	m
Diametrul inferior al rotorului	1,10	m
Aria laterală a rotorului	5	m ²
Aria suprafeței de vaporizare	4	m ²
Debitul lichidului de distilat	750	kg/h
Durata distilării	1,2	s
Grosimea filmului de lichid		
— la partea inferioară a rotorului	0,08	mm
— la partea superioară a rotorului	0,04	mm

Acest aparat separă esterii vitaminei A din untură de pește, cu un randament de 70%, obținând o îmbogățire în distilat a esterilor de 20 de ori în comparație cu conținutul reziduului.

Separarea într-o singură operație este deseori insuficientă; pentru separări mai complete se repetă operația cu același aparat sau se folosesc mai multe aparate identice.

Prima aplicație a distilării moleculare a fost separarea izotopilor mercurului, în anul 1927. De atunci, numărul aplicațiilor de laborator și industriale ale distilării moleculare a crescut necontenit, câteva exemple: separarea vitaminei A din untura de pește (unde se găsește în concentrație de 0,08—0,10%), separarea vitaminei F din uleiuri vegetale (bumbac, soia), separarea alcoolilor superiori cu catenă lungă, distilarea gudroanelor, fracționarea bitumului, prelucrarea și purificarea substanțelor organice termolabile cu punct înalt de fierbere, cum sînt: plastifianții, uleiurile apiezon, produsele macromoleculare, separarea chininei din scoarța plantei etc.

BIBLIOGRAFIE

1. BRATU, E. A., Buletinul Institutului Politehnic București, XVIII, 17, 1956.
2. BRATU, E. A., Le reflux optimum dans les colonnes de rectification, Revue de Chimie, VII, 1962, 2, p. 699.
3. BURROWS, G., *Molecular Distillation*, Clarendon-Press, 1960.
4. McCABE-THIELE. Graphical Design of Fractionating Columns, Ind. Eng. Chem., 17, 1925, p. 605.
5. COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. *Chemical Engineering*, vol. II, Pergamon Press, London, 1955.
6. DUTKAI, E. P., *Coloane cu umplutură în tehnologia chimică*, Editura Tehnică, București, 1977.
7. ELLIS, S. R. M., CLARK, M. B., Vapour-Liquid Equilibria; ELLIS, S. R. M., BENNETT, R. J., Rectification of Binary Mixtures; ELLIS, S. R. M., BARKER, P. E., Multicomponent Distillation; FRESHWATER, D. T. Distillation Equipment În: *Cremers and Davies Chemical Engineering Practice*, vol. V, Butterworth, London, 1958.
8. GERSTER, J. A., Distillation. În: J. Perry. *Chemical Engineers' Handbook*, IV, McGraw-Hill, New York, 1963.
9. HICKMAN, K. C. D., Molecular Distillation. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1950.

10. HORSLEY, P., *Tabliti azeotropnii smeset, perevod iz angliskovo*, Izdatelstvo inostrannoi literatury, Moskva, 1951.
11. JAVORONKOV, N. M., MAIER, A. I., Separarea amestecurilor prin metoda distilării moleculare (trad. din l. rusă). În: *Metode și procese în tehnologia chimică, editată de Academia de Științe U.R.S.S.* Editura Tehnică, București, 1957.
12. JINESCU, V. W., *Aparate de tip coloană*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1978.
13. JU CHIN CHU, *Distillation Equilibrium Data*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1950.
14. JU CHIN CHU, SHU LUNG WANG., SHERMAN, L. L., RAJENDRA, P., *Vapour-Liquid Equilibrium Data*, Ann. Arbor-Michigan, J. W. Edwards, 1956.
15. KASATKIN, A. G., *Procese și aparate principale în tehnologia chimică* (trad. din l. rusă), ed. II, Editura Tehnică, București, 1963.
16. KIRSCHBAUM, E., *Destillation — und Rektifizier — Technik*, II Aufl., Berlin, Springer, 1960.
17. KRELL, E., *Handbuch der Laboratorium — Destillation*, V.E.B. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1958.
18. MOLESINSKY, W., *Azeotropy*, J. Wiley, New York, 1965.
19. MATAHE, S. Teză de doctorat. Inst. Polit. București, 1982.
20. PARIS, A., *La rectification dans l'industrie chimique*, Kuhlman, Paris, 1951.
21. ROBINSON, C. S., GILLILAND, E. R., *Elements of Fractional Distillation*, III-rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1950.
22. ROBU, V. I., *Revista de chimie*, VI, 1955, p. 117.
23. ROBU, V. I., *Distilare-fracționare*, Editura Tehnică, București, 1963.
24. SCATCHARD, C., HAMER, W. J. J., *Am. Chem. Soc.* 57, 1835, p. 1805.
25. SMITH, B. D., *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York, 1962.

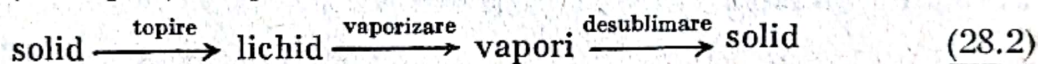
Sublimarea

Sublimarea este operația de trecere directă a unei substanțe din stare solidă în stare de vapori, iar *desublimarea* este operația inversă, de condensare directă a vaporilor în stare solidă, după schema:



În tehnică se înțelege prin sublimare dubla operație de vaporizare directă a unei substanțe solide și de condensare directă a vaporilor în stare solidă.

Prin extinderea noțiunii, se consideră tot sublimare și operația (numită și *pseudosublimare*) în care — din motive de conveniență — există și o etapă intermediară (de topire), după schema



Scopul principal al sublimării, ca și cel al distilării, este separarea și purificarea substanțelor. În unele procese tehnologice (v. 28.4.3), sublimarea decurge simultan cu o reacție chimică, produsul fiind purificat prin sublimare pe măsură ce el este generat de reacția chimică. O altă aplicație importantă a sublimării este uscarea prin sublimare pentru îndepărtarea apei din substanțele termolabile (uscarea prin înghețare, v.24.3.11). Sublimarea este uneori preferată față de alte procedee de separare (distilare, extracție), din cauză că poate fi executată la temperaturi mai scăzute și fără substanțe auxiliare (solvenți).

28.1. Diagrama fazelor

Într-o diagramă în coordonate t, p (fig. 28.1) se trasează liniile care separă domeniile de existență ale fazelor unei substanțe pure. Cele trei linii sînt concurente în punctul triplu T :

— curba TA reprezintă echilibrul lichid—vapori (fierbere-condensare): curba se continuă (punctat) și sub punctul triplu, reprezentînd echilibrul labil dintre lichidul subrăcit și vaporii săi;

— linia TB reprezintă echilibrul lichid—solid (topire-solidificare); linia TB are o mică înclinație către temperaturile mai mici, cu creșterea presiunii;

— curba TC reprezintă echilibrul solid—vapori (sublimare-desublimare).

Punctele în afara liniilor trasate pe diagramă reprezintă substanța într-o singură fază; punctele pe liniile de echilibru corespund coexistenței, în stare de echilibru, a celor două faze vecine, iar punctul triplu corespunde coexistenței celor trei stări.

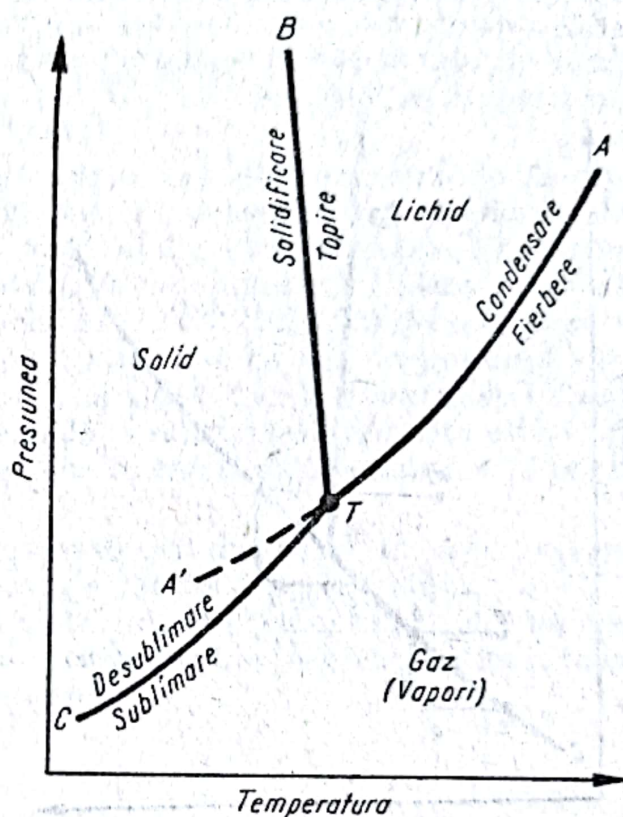


Fig. 28.1. Diagrama fazelor pentru o substanță pură.

Punctul triplu al apei are coordonatele $t_T = 0,01^\circ\text{C}$ și $p_T = 609 \text{ Pa}$ (4,57 torr).

Panta liniilor de echilibru din diagrama fazelor este dată de ecuația lui Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (28.3)$$

în care:

p este presiunea;

T — temperatura absolută;

ΔH — creșterea entalpiei = căldura latentă a transformării (cu semn schimbat);

ΔV — variația volumului prin transformare.

Căldura latentă a sublimării este suma căldurii de vaporizare și a căldurii de topire.

În fig. 28.2 este reprezentată, prin linii punctate, variația stării sistemului în timpul sublimării, după cele două variante din schemele (28.1) și (28.2).

După schema (28.1) corespunzând liniei punctate ($abcde$), substanța inițială în starea solidă corespunzătoare punctului a este încălzită, la presiune constantă, pînă la temperatura de sublimare (punctul b , inferior punctului triplu); vaporii rezultați din sublimare (în vaporizatorul instalației)

sînt evacuați din vaporizator prin conducta care leagă vaporizatorul cu condensatorul; procesul este practic izoterm (porțiunea *bc*) și se petrece cu pierdere de presiune (necesară pentru învingerea frecării în conductă); porțiunea *de* reprezintă desublimarea (izobară) în condensator; *cd* este o porțiune de racordare, corespunzătoare variației stării vaporilor la intrarea în condensator.

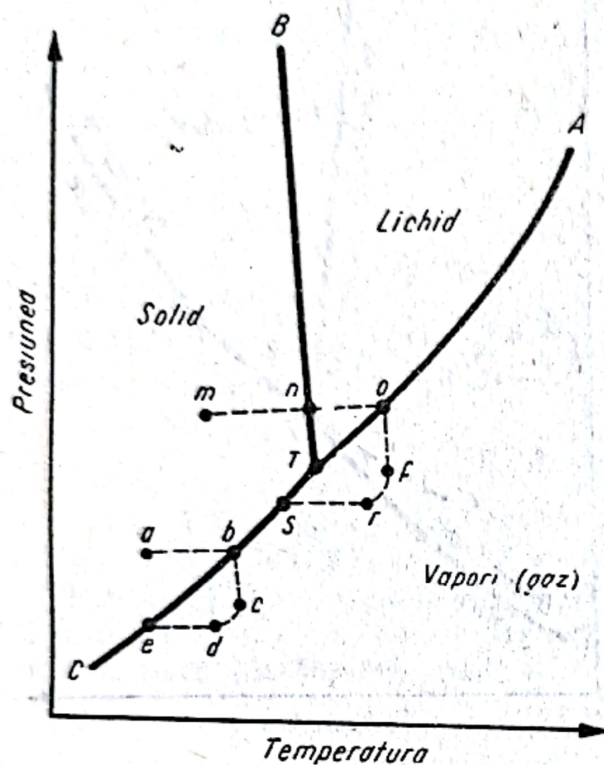


Fig. 28.2. Reprezentarea sublimării (*abcde*) și pseudosublimării (*mnoprs*) în diagrama fazelor.

După schema (28.2), de pseudosublimare, procesul se deosebește de cel precedent prin starea inițială (punctul *m*) a substanței solide, care se găsește la o presiune superioară punctului triplu; din această cauză intervine o topire intermediară (punctul *n*) și o vaporizare — nu sublimare — (punctul *o*); restul procesului este identic cu cel precedent.

Tabelul 28.1

Temperaturile de vaporizare sub diferite presiuni pentru cîteva metale [5]

Metalul	Punctul de topire °C	Temperaturile de echilibru, °C				
		la presiunile, kgf/cm ²				
		1	0,1	0,01	0,001	0,0001
Cadmiu	321	767	545	445	335	265
Zinc	419	907	660	540	430	320
Magneziu	650	1 110	800	650	570	420
Argint	960	1 950	1 420	1 230	940	750
Cupru	1 085	2 330	1 720	1 380	1 130	900
Nichel	1 455	> 3 000	2 300	1 800	1 500	1 200

Sublimarea se aplică în mod rațional la substanțele care, în stare solidă, au presiuni de vapori relativ mari. Numai excepțional presiunile de vapori ale substanțelor solide ating, la temperatura obișnuită, presiunea atmosferică; aproape totdeauna, presiunile lor de vapori sînt mult mai joase și sublimarea trebuie să se facă în vid. În tabelul 28.1 sînt date temperaturile de echilibru, la diferite presiuni, pentru cîteva metale. Temperaturile din dreapta liniei groase sînt inferioare punctului de topire; la temperaturile notate în stînga liniei groase, și la presiunile notate în tabel, metalul solid se vaporizează (sublimează) fără a trece prin faza lichidă.

Dacă în faza de vapori există și alți vapori sau alte gaze, relațiile de echilibru din diagrama fazelor rămîn valabile, cu deosebirea că presiunile din diagramă sînt presiunile parțiale ale substanței care sublimează. Pentru fiecare presiune totală există o temperatură de desublimare (condensare solidă) numită — pentru apă — punct de chiciură (v. STAS 1253-55), analog punctului de rouă pentru condensarea lichidă a vaporilor de apă în prezența altor componenți ai fazei gazoase (alți vapori, aer, alte gaze). *Punctul de chiciură* este temperatura la care presiunea parțială a substanței sublimante este egală cu presiunea de saturație a substanței, dacă această temperatură este inferioară temperaturii de topire.

Componenții însoțitori din faza gazoasă sînt introduși în mod voit (v. sublimarea cu antrenant) sau sînt produse ale unui proces chimic sau fizic (de exemplu, vapori de apă rezultați dintr-o reacție chimică sau din uscarea substanței) sau aerul și umiditatea care pătrund prin neetanșeitățile instalației (care, de obicei lucrează sub depresiune).

28.2. Procedee de sublimare

28.2.1. Sublimarea simplă

În acest procedeu, faza gazoasă conține numai vaporii substanței care sublimează. Presiunea de lucru este inferioară presiunii punctului triplu al substanței. Temperatura de sublimare corespunde presiunii sub care se face sublimarea, în conformitate cu diagrama fazelor.

Sublimarea simplă este, de cele mai multe ori, denaturată prin prezența gazelor provenite din descompunerea substanței, din umiditatea substanței sau din pătrunderea aerului în instalație.

Se lucrează aproape totdeauna sub depresiune. Depresiunea trebuie menținută prin funcționarea continuă a unei pompe pentru evacuarea gazelor necondensabile (inevitabile) din instalație. Pentru evitarea pierderilor de substanță se intercalează între condensator (desublimator) și pompă o capcană intens răcită, iar pentru protecția pompei contra pătrunderii de substanță solidă, se introduce înainte de pompă un diluant — aer (sau alt gaz) — sau o încălzire. În fig. 28.3 a este reprezentată o schemă a instalației.

Sublimarea simplă are randament ridicat; productivitatea instalației și randamentul în substanța utilă depind, în primul rînd, de eficacitatea răcirii (în directe) în condensator.

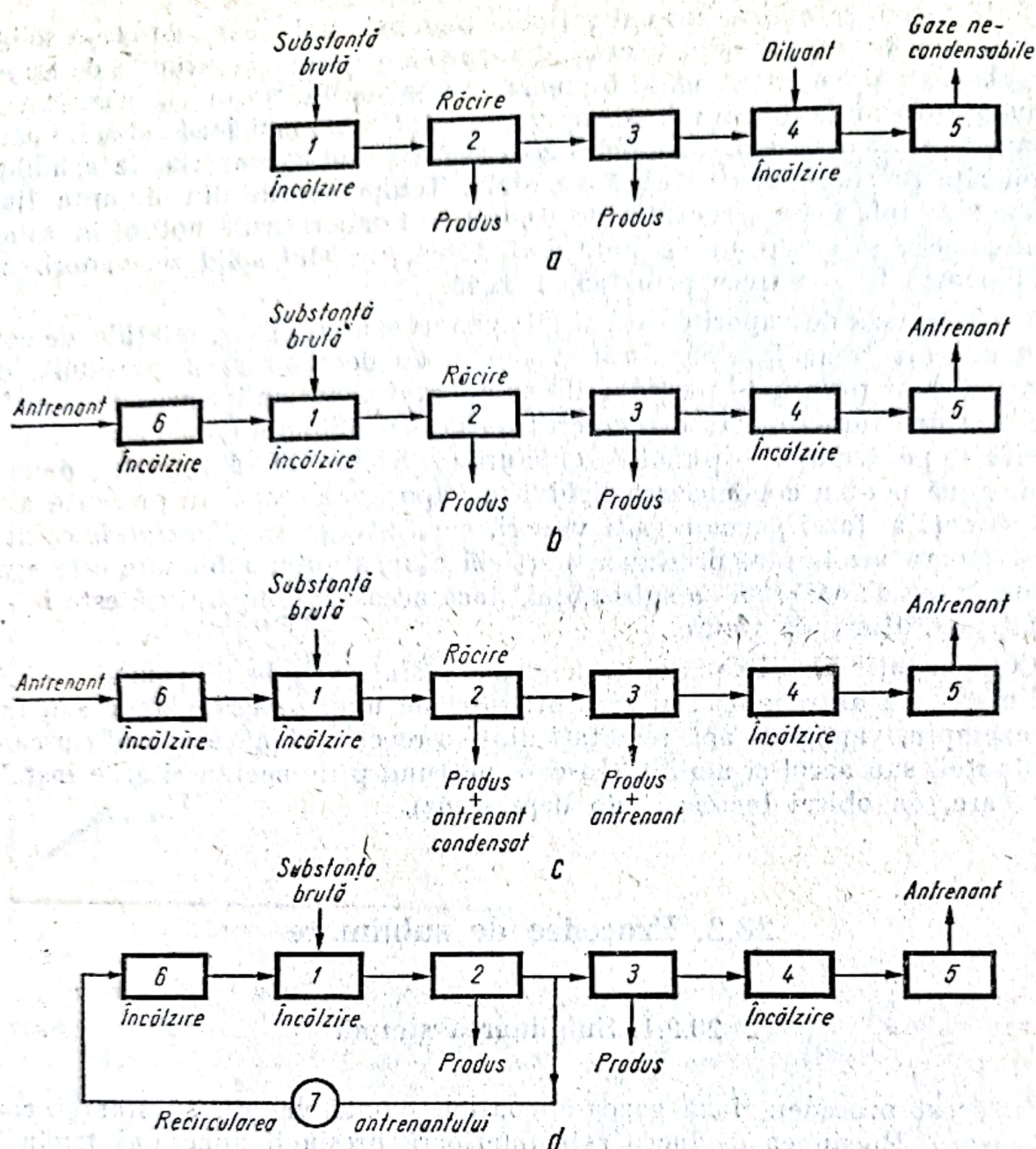


Fig. 28.3. Procedee de sublimare:

1 — vaporizator (sublimator); 2 — condensator (desublimator); 3 — capcană; 4 — diluare sau încălzire; 5 — pompă de vid; 6 — încălzitor; 7 — suflantă.
 a — sublimare simplă; b — sublimare cu antrenant, cu evacuarea antrenantului în stare gazoasă; c — sublimare cu antrenant, cu condensarea antrenantului; d — sublimare cu antrenant, cu recircularea parțială a antrenantului.

28.2.2. Sublimarea cu antrenant

În acest procedeu, faza gazoasă conține, pe lângă vaporii substanței care sublimază, un alt component — numit *antrenant* — introdus intenționat. Antrenantul are dublu scop: 1) scăderea presiunii (parțiale) a substanței care sublimază și deci a temperaturii de sublimare și 2) accelerarea operației prin antrenarea mai rapidă a vaporilor de la vaporizator către condensator.

Antrenantul este un gaz, convenabil ales din punct de vedere chimic (azot, dioxid de carbon, hidrogen sau — mai frecvent — aer), sau vaporii ai unui lichid mai volatil decât substanța care sublimază — de obicei vaporii de apă.

Sublimarea cu antrenant corespunde operației de antrenare cu vapori de apă de la distilare (v. 27.10). În funcție de valoarea antrenantului, el este evacuat în stare gazoasă, după ce a fost recuperată cât mai complet substanța sublimată (schema din fig. 28.3 b), sau este condensat împreună cu produsul sublimat (schema din fig. 28.3 c) sau este recirculat total sau parțial (schema 28.3 d).

În toate variantele se poate lucra la presiune atmosferică sau la depresiune. Când se lucrează la presiune atmosferică, aparatele 3, 4, 5 nu există.

28.2.3. Sublimarea fracționată

Când materialul brut conține două sau mai multe substanțe (solide) volatile, condițiile sublimării pot fi astfel variate — mărirea treptată a temperaturii în vaporizator și micșorarea temperaturii în condensator — încît produsul să fie condensat (desublimat) în fracțiuni de diferite grade de puritate. Această operație corespunde distilării fracționate.

Nu s-a reușit să se realizeze operația analoagă rectificării, din cauza greutatea de a realiza refluxul.

28.2.4. Factorii care influențează sublimarea

Operația de sublimare are trei etape: 1) vaporizarea solidului, 2) transportul vaporilor și 3) condensarea vaporilor (desublimarea). Cea mai lentă dintre aceste etape consecutive ale sublimării determină producția instalației de sublimare.

28.2.4.1. Vaporizarea (sublimarea) se face în vaporizator (sublimator) prin încălzire indirectă sau directă. Pentru încălzirea indirectă se folosește încălzirea cu un focar, cu purtători de căldură (v. vol. II, cap. 18) sau cu baie de nisip, ulei, săruri topite sau metale topite; căldura trece indirect prin peretele vaporizatorului fie nemijlocit prin punctele de contact ale substanței solide cu peretele, fie prin intermediul fazei gazoase dintre perete și granulele substanței; deoarece aria punctelor de contact este mică, participarea fazei gazoase la transferul termic de la perete la substanță este predominantă. Transferul prin faza de vapori se face însă lent, mai cu seamă că — pentru a evita topirea substanței și supraîncălzirile locale — diferența de temperatură dintre perete și substanță se menține redusă. De aceea se caută să se accelereze transferul termic prin: a) agitarea substanței, b) micșorarea granulelor substanței (mărirea numărului punctelor de contact, micșorarea grosimii straturilor gazos dintre perete și material), c) mărirea ariei de încălzire a vaporizatorului, d) topirea substanței (pseudosublimare după schema 28.2). Încălzirea directă se face prin introducerea unui solid sau unui gaz preîncălzit în vaporizator sau prin fluidizare (v. cap. 31) cu un gaz cald.

28.2.4.2. Transportul vaporilor de substanță sublimată de la vaporizator la condensator se face: a) prin difuziune, la sublimarea simplă și b) prin convecție, la sublimarea cu antrenant. În ambele cazuri, transportul vaporilor este efectul diferenței de presiune dintre vaporizator și condensator.

La sublimarea simplă, presiunile corespund — după diagrama fazelor — temperaturilor din vaporizator și condensator. Trebuie să se țină seamă și de prezența aerului, intrat prin neetanșeitățile instalației, sau a altor gaze ne-

condensabile rezultate chiar din procesul tehnologic. Cînd aceste gaze sînt evacuate continuu din condensator, cu o pompă de vid, ele antrenează vapori de substanță sublimată — ca la sublimarea cu antrenant — și accelerează transportul vaporilor; dacă gazele necondensabile nu sînt evacuate, ele se acumulează în instalație și împiedică transportul vaporilor.

La sublimarea cu antrenant, circulația vaporilor și a antrenantului introdus intenționat este determinată de căderea de presiune produsă de un ventilator care suflă antrenantul în vaporizator sau de o pompă de vid care aspiră gazele din condensator. Dezavantajul principal al acestui mod de transport este pierderea de substanță sublimată — ca vaporii sau ca praf — în gazele evacuate. Recuperarea cît mai completă a substanței utile se face printr-o condensare la temperatura joasă (capcană) sau prin mijloacele de separare a prafului din gaze (v. vol. II, cap. 17). O altă variantă este recircularea antrenantului (fig. 28.3 d).

28.2.4.3. Desublimarea vaporilor de substanță utilă, în condensator, se face prin răcire directă (amestecare) sau indirectă (exterioară) cu aer, apă, glicerină, saramură ș.a.

Forma și mărimea cristalelor, și deci aspectul produsului, depind mult de viteza de condensare. Pentru a obține cristale mari, viteza de condensare trebuie să fie inferioară vitezei de creștere a cristalelor. Viteza de creștere a cristalelor se determină numai prin încercări experimentale. De multe ori, adaptarea sublimării, ca ultimă operație a procesului tehnologic, este impusă de condițiile (mai cu seamă aspectul) cerute produsului.

Viteza de condensare depinde de intensitatea evacuării căldurii din condensator, prin conducție și convecție.

Răcirea prin conducție intervine la sublimarea simplă, cu desublimare prin răcire indirectă, cînd căldura se transmite prin pereții răciți și prin stratul de cristale care se depun preferențial pe perete. Majoritatea produsului se prezintă sub formă de crustă alcătuită din aglomerate de cristale. Din cauza îngroșării crustei de cristale pe suprafețele răcite ale condensatorului, eficacitatea răcirii scade în timp; de aceea curățarea periodică sau continuă a stratului de cristale este indispensabilă.

Răcirea prin convecție este predominantă la sublimarea cu antrenant și desublimarea prin răcire directă. Produsul este format din cristale mai mult sau mai puțin independente, a căror mărime depinde de turbulența gazului; la turbulențe mari, cristalele sînt mici, și invers. Amestecul antrenant-vapori de substanță antrenată trebuie răcit sub punctul de chichiură al substanței.

Un caz special este răcirea directă cu apă pulverizată în condensator, aplicabilă la desublimarea substanțelor insolubile în apă.

Dacă temperatura din condensator este superioară punctului de rouă al antrenantului (vapori) sau al agentului de răcire (vapori sau lichid), produsul rezultat este uscat.

28.3. Calculul sublimării

Relațiile dintre condițiile sublimării și parametrii de stare se deduc cu ajutorul curbelor de echilibru (diagrama de stare — fig. 28.1) și al legii lui Dalton asupra aditivității presiunilor parțiale.

În cazul general, sistemul are trei componente: substanța de sublimat, impuritatea volatilă și antrenantul.

Se notează cu:

- p_t — presiunea totală;
- p' — presiunea parțială;
- c — concentrația;
- M — masa moleculară;
- n — numărul de kilomoli;
- v — volumul specific;
- P — presiunea de vaporii a substanței pure, la temperatura de lucru;
- N — fracția molară;
- T — temperatură absolută.

Indicii se referă:

- s la substanța de sublimat;
- i — impuritățile volatile;
- a — antrenant;
- o — faza solidă (materia primă brută) din vaporizator;
- 1 — faza gazoasă din vaporizator;
- 2 — faza gazoasă la intrarea în condensator;
- 3 — faza gazoasă în condensator;
- 4 — faza solidă (produsul) din condensator.

28.3.1. Sublimarea simplă

Sistemul este format din doi componente: substanța care sublimază și impuritățile volatile. Nu este luat în considerație reziduul nevolatil din materia primă introdusă în vaporizator.

Presiunea din vaporizator este suma presiunilor parțiale ale celor doi componente:

$$p_{t,1} = p_{s,1} + p_{i,1} \quad (28.4)$$

Întrucât substanțele se vaporizează fără să se influențeze reciproc, rezultă:

$$p_{s,1} = P_{s,1} \text{ și } p_{i,1} = P_{i,1}$$

și ecuația (28.4) devine:

$$p_{t,1} = P_{s,1} + P_{i,1} \quad (28.5)$$

Temperatura T_1 în vaporizator este inferioară punctului triplu ($T_1 < T_T$). Concentrația relativă a celor doi componente (raportul molar al componentului s în vaporii care ies din vaporizator) este:

$$\frac{c_{s,1}}{c_{t,1}} = \frac{p_{s,1}}{p_{t,1}} = \frac{P_{s,1}}{P_{t,1}} \quad (28.6)$$

Fracțiile molare sînt:

$$N_{s,1} = \frac{c_{s,1}}{c_{s,1} + c_{i,1}} = \frac{p_{s,1}}{p_{t,1}} = \frac{P_{s,1}}{P_{t,1}} \quad (28.7)$$

$$N_{i,1} = \frac{c_{i,1}}{c_{s,1} + c_{i,1}} = \frac{p_{i,1}}{p_{t,1}} = \frac{P_{i,1}}{P_{t,1}} \quad (28.8)$$

Concentrațiile, în procente de masă, sînt:

$$s_1 \% = \frac{M_s N_{s,1}}{M_s N_{s,1} + M_i N_{i,1}} 100 \quad (28.9)$$

$$i_1 \% = \frac{M_i N_{i,1}}{M_s N_{s,1} + M_i N_{i,1}} 100 \quad (28.10)$$

iar raportul concentrațiilor de masă este:

$$\frac{s_1 \%}{i_1 \%} = \frac{M_s N_{s,1}}{M_i N_{i,1}} = \frac{M_s P_{s,1}}{M_i P_{i,1}} \quad (28.11)$$

Raportul s_1/i_1 în vaporii din vaporizator va fi cu atît mai mare în comparație cu raportul s_0/i_0 din materia primă cu cît raportul maselor moleculare M_s/M_i este mai mare și cu cît substanța de sublimat s este mai volatilă decît impuritatea volatilă i .

Presiunea, presiunile parțiale și concentrațiile vaporilor din vaporizator sînt funcție numai de natura substanțelor s și i și de temperatură; ele nu depind de concentrațiile substanțelor s și i în materia primă.

Înainte de intrarea în condensator, condițiile de stare ale vaporilor sînt T_2 și $p_{t,2}$; pierderea de căldură în conducta dintre vaporizator și condensator fiind neglijabilă, se consideră $T_2 = T_1$; presiunea $p_{t,2}$ este ceva mai mică decît presiunea $p_{t,1}$ din vaporizator, diferența fiind căderea de presiune necesară trecerii vaporilor — cu debit satisfăcător — din vaporizator în condensator.

Relațiile precedente (28.4) — (28.11) își mențin valabilitatea dacă se schimbă indicele 1 și 2.

În condensator, condițiile sînt T_3 și $p_{t,3}$. Temperatura T_3 este limitată inferior la temperatura agentului de răcire (indirectă) — aer, saramură. Presiunea $p_{t,3}$ este presiunea de echilibru (presiunea de vapor) la temperatura T_3 , în conformitate cu diagrama fazelor substanțelor s și i ; practic, presiunea $p_{t,3}$ în condensator se consideră egală cu presiunea $p_{t,2}$. Pentru condițiile din condensator se aplică aceleași relații (28.4) — (28.11) în care se schimbă indicele 1 cu 3.

Deși concentrațiile $c_{s,3}$ și $c_{i,3}$ ale vaporilor, în condițiile din condensator, sînt diferite de concentrațiile $c_{s,1}$ și $c_{i,1}$ din vaporizator, totuși acest fapt nu modifică sensibil concentrația finală a produsului, dacă substanțele existente în stare de vapor la sfîrșitul sublimării pot fi neglijate față de cantitatea de produs; cu această rezervă, partea din materia primă care s-a vaporizat se regăsește cu aceleași concentrații $c_{s,1}$ și $c_{i,1}$ în produs. Întrucît raportul $c_{s,1}/c_{i,1}$ este diferit de raportul $C_{s,0}/C_{i,0}$ din materia primă, dar este practic egal cu cel din produs, rezultă că purificarea substanței se face în vaporizator. Este important ca sublimarea să fie oprită înainte de epuizarea substanței utile din materia primă; dacă operația s-ar continua, ar sublima numai impuritățile volatile.

28.3.2. Sublimarea cu antrenant

Fără a considera reziduul nevolatil din materia primă, la sublimarea cu antrenant, sistemul este format din cele două substanțe volatile (substanța utilă s cu impuritățile i) și din antrenant (gaz, vapor saturati, vapor supraîncălziți).

Presiunea în vaporizator este suma presiunilor parțiale ale celor trei componenți:

$$p_{t,1} = p_{s,1} + p_{i,1} + p_{a,1} \quad (28.12)$$

Temperatura T_1 din vaporizator este temperatura la care suma presiunilor parțiale este egală cu presiunea totală sub care se face sublimarea. Valoarea temperaturii T_1 este deci influențată de concentrația (sau debitul) antrenantului. Temperatura de vaporizare la sublimarea cu antrenant este inferioară celei de la sublimarea simplă, tocmai prin prezența antrenantului care, la aceeași presiune totală, intervenind cu presiunea sa parțială, micșorează presiunile parțiale ale componentilor volatili vaporizați, și deci temperatura amestecului.

Dacă antrenantul este în stare de vapori saturați, presiunea parțială $p_{a,1}$ nu mai poate avea orice valori, ci este bine determinată la o anumită temperatură; în acest caz există o relație univocă între temperatură și presiunile parțiale (și totale) din vaporizator.

Pentru antrenarea cu un gaz se poate scrie:

$$p_{t,1} = p_{s,1} + p_{i,1} + p_{a,1} \quad (28.13)$$

iar pentru antrenarea cu vapori saturați:

$$p_{t,1} = p_{s,1} + p_{i,1} + p_{a,1} \quad (28.14)$$

Fracțiile molare ale celor trei componenți în vaporii din vaporizator sînt:

$$N_{s,1} = \frac{p_{s,1}}{p_{t,1}}; \quad N_{i,1} = \frac{p_{i,1}}{p_{t,1}}; \quad N_{a,1} = \frac{p_{a,1}}{p_{t,1}} \text{ sau } \frac{p_{a,1}}{p_{t,1}}$$

Din fracțiile molare se deduce compoziția în procente de masă a vaporilor în vaporizator:

$$\left. \begin{aligned} s_1\% &= \frac{M_s N_{s,1}}{M_s N_{s,1} + M_i N_{i,1} + M_a N_{a,1}} 100 \\ i_1\% &= \frac{M_i N_{i,1}}{M_s N_{s,1} + M_i N_{i,1} + M_a N_{a,1}} 100 \\ a_1\% &= \frac{M_a N_{a,1}}{M_s N_{s,1} + M_i N_{i,1} + M_a N_{a,1}} 100 \end{aligned} \right\} \quad (28.15)$$

Ecuatii analoge se pot scrie pentru condițiile T_2 și $p_{t,2}$ dinaintea intrării în condensator, schimbînd în ecuațiile (28.12)–(28.15) indicele 1 și 2. Ca și pentru sublimarea simplă:

— la intrarea în condensator: $T_2 = T_1$; $p_{t,2} < p_{t,1}$;

— în condensator: $T_3 < T_2$; $p_{t,3} = p_{t,2}$.

Unitatea de masă a antrenantului conține la ieșirea din vaporizator:

$$\frac{s_1}{a_1} = \frac{M_s N_{s,1}}{M_a N_{a,1}} \text{ substanță de sublimat și}$$

$$\frac{i_1}{a_1} = \frac{M_i N_{i,1}}{M_a N_{a,1}} \text{ impuritate volatilă}$$

iar, la ieșirea din condensator (după desublimare), mai conține:

$$\frac{s_3}{a_3} = \frac{M_s N_{s,3}}{M_a N_{a,3}} \text{ substanță de sublimat și}$$

$$\frac{i_3}{a_3} = \frac{M_i N_{i,3}}{M_a N_{a,3}} \text{ impuritate volatilă}$$

Cantitățile de substanță corespunzătoare diferențelor:

$$\frac{s_1}{a_1} - \frac{s_3}{a_3} = \frac{M_s}{M_a} \left(\frac{N_{s,1}}{N_{a,1}} - \frac{N_{s,3}}{N_{a,3}} \right) \quad (28.16)$$

$$\frac{i_1}{a_1} - \frac{i_3}{a_3} = \frac{M_i}{M_a} \left(\frac{N_{i,1}}{N_{a,1}} - \frac{N_{i,3}}{N_{a,3}} \right) \quad (28.17)$$

desublimează în condensator ca produs de compoziția (în %, de masă):

$$s_4 \% = \frac{\frac{s_1}{a_1} - \frac{s_3}{a_3}}{\left(\frac{s_1}{a_1} - \frac{s_3}{a_3} \right) + \left(\frac{i_1}{a_1} - \frac{i_3}{a_3} \right)} 100 \quad (28.18)$$

$$i_4 \% = \frac{\frac{i_1}{a_1} - \frac{i_3}{a_3}}{\left(\frac{s_1}{a_1} - \frac{s_3}{a_3} \right) + \left(\frac{i_1}{a_1} - \frac{i_3}{a_3} \right)} 100 \quad (28.19)$$

Purificarea substanței prin sublimare cu antrenant rezultă din compararea rapoartelor:

$$\frac{s_0 \%}{i_0 \%} \text{ și } \frac{s_4 \%}{i_4 \%}$$

Randamentul operației de sublimare, în substanță s, este:

$$\eta \% = \frac{\frac{s_1}{a_1} - \frac{s_3}{a_3}}{\frac{s_1}{a_1}} 100 = \frac{\frac{N_{s,1}}{N_{a,1}} - \frac{N_{s,3}}{N_{a,3}}}{\frac{N_{s,1}}{N_{a,1}}} 100 \quad (28.20)$$

Valabilitatea deducerilor precedente se menține și când materia primă nu conține impurități volatile.

28.4. Instalații de sublimare

Instalațiile de sublimare au fost construite pe considerații tehnologice specifice fiecărui produs, fără o analiză a sublimării ca operație unitară. De aceea nu se poate face o sistematizare rațională a numeroaselor instalații existente; pentru aproape fiecare produs s-a dezvoltat o anumită instalație de sublimare.

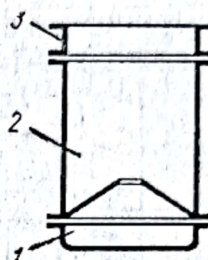
28.4.1. Instalații cu funcționare discontinuă

28.4.1.1. Sublimarea iodului se face într-o instalație simplă formată din vase identice, de gresie sau tablă emailată, încălzite pe baie de nisip. Fiecare vas are un capac de sticlă care reprezintă suprafața (răcită cu aer) de condensare.

Tot pentru sublimarea iodului servesc și vasele de gresie (fig. 28.4) formate din trei părți: capsula de vaporizare, cilindrul de condensare și capacul cu rezervorul pentru apa de răcire. Etanșarea este asigurată prin suprafețe șlefuite. Diametrul este de 30—45 cm, șarja de 4—6 kg iod brut, temperatura de sublimare 112°C, durata sublimării 18 ore; încălzire pe baie de nisip.

Fig. 28.4. Vase de gresie pentru sublimarea iodului:

1 — capsulă de vaporizare; 2 — condensator; 3 — capac cu rezervor pentru apa de răcire.



28.4.1.2. Instalația pentru sublimarea acidului salicilic, reprezentată în fig. 28.5, funcționează cu antrenant (aer în care se adaugă dioxid de carbon sau vapori de apă pentru evitarea exploziilor). Temperatura de 156—161°C, la care se face sublimarea și la care se introduce antrenantul, trebuie supravegheată atent, pentru ca produsul să nu se descompună cu formarea de fenol. Acidul salicilic brut este întins în strat de 2—3 cm pe sita din interiorul vaporizatorului și este sublimat cu ajutorul antrenantului preîncălzit în mantaua vaporizatorului. Mantaua comunică cu spațiul de vaporizare prin găuri dispuse deasupra stratului de material brut. Vaporii de acid salicilic împreună cu antrenantul trec în camera de condensare (desublimare). Antrenantul este recirculat sau este evacuat în atmosferă după ce trece printr-un filtru care recuperează produsul antrenat.

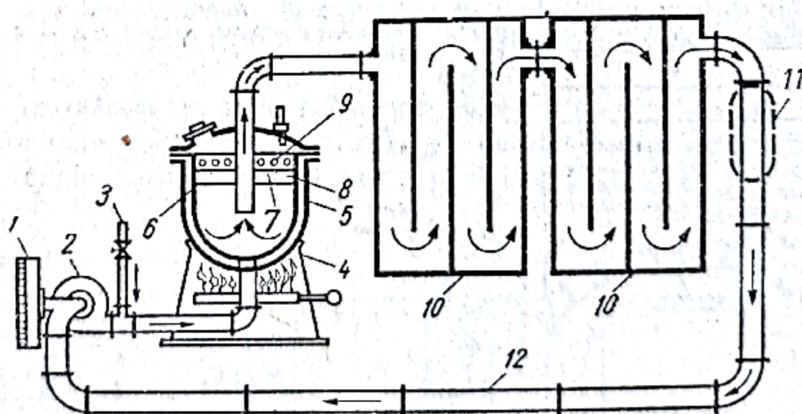


Fig. 28.5. Instalație pentru sublimare acidului salicilic:

1 — filtru de aer; 2 — ventilator; 3 — conductă pentru introducerea dioxidului de carbon sau a vaporilor de apă; 4 — încălzire cu foc; 5 — vaporizator; 6 — manta pentru încălzirea antrenantului; 7 — sită suport pentru acidul salicilic brut; 9 — antrenant; 10 — condensator cu șicane verticale; 11 — filtru pentru recuperarea produsului antrenat (când nu se lucrează cu recircularea antrenantului); 12 — conductă pentru recircularea antrenantului.

Tot pentru sublimarea acidului salicilic servește și instalația schițată în fig. 28.6. Vaporizatorul este încălzit prin intermediul unei băi așezate pe un focar. Acidul salicilic brut este introdus de un alimentator mecanic în vaporizator, unde este amestecat continuu de un amestecător cu turație redusă. Antrenantul, preîncălzit într-o serpentină, intră în vaporizator printr-o țevă găurită. Vaporii de acid salicilic și antrenantul trec în conden-

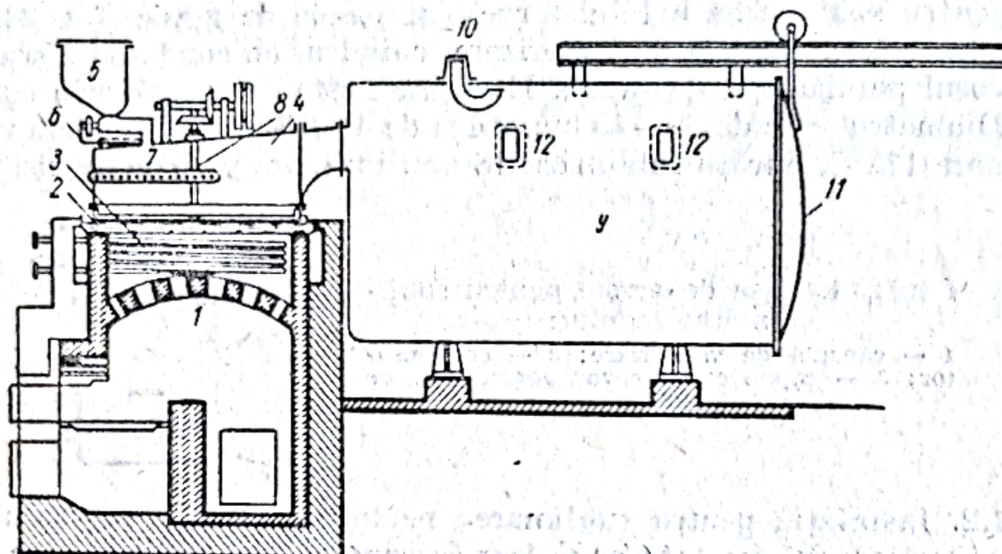


Fig. 28.6. Instalație pentru sublimarea acidului salicilic:

1 — focar; 2 — baie pentru încălzirea vaporizatorului; 3 — serpentină pentru încălzirea antrenantului; 4 — vaporizator; 5 — pînă de alimentare; 6 — alimentator; 7 — țevă găurită pentru introducerea antrenantului în vaporizator; 8 — agitator; 9 — condensator; 10 — deschidere pentru ieșirea antrenantului; 11 — capac; 12 — vizoare.

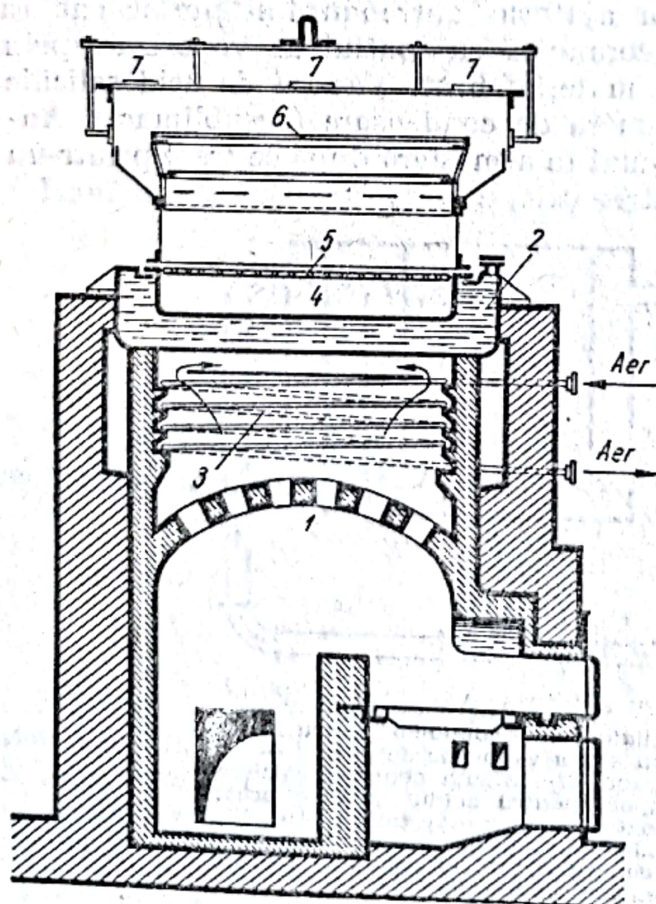


Fig. 28.7. Instalație pentru obținerea pirogalolului în formă afinată:

1 — focar; 2 — baie pentru încălzirea vaporizatorului; 3 — serpentină pentru preîncălzirea antrenantului; 4 — vaporizator; 5 — țevă găurită pentru intrarea antrenantului în vaporizator; 6 — condensator; 7 — deschideri pentru trecerea vaporilor.

sator; antrenantul este evacuat sau se recirculă; produsul purificat se scoate după ce se deschide capacul condensatorului.

28.4.1.3. **Instalații pentru sublimarea pirogalolului.** Pirogalolul sublimat se obține în formă afinată, ușoară, în instalația din fig. 28.7, iar în formă compactă în instalația din fig. 28.8. Vaporizatorul instalației din fig. 28.7 este încălzit pe o baie cu ulei. Deasupra vaporizatorului este spațiul de condensare din perete de tablă și plăci de depunere. Sublimarea se face cu antrenant (aer preîncălzit) introdus în vaporizator, printr-o țeavă găurită. Încărcarea și golirea vaporizatorului se face manual, după ridicarea condensatorului.

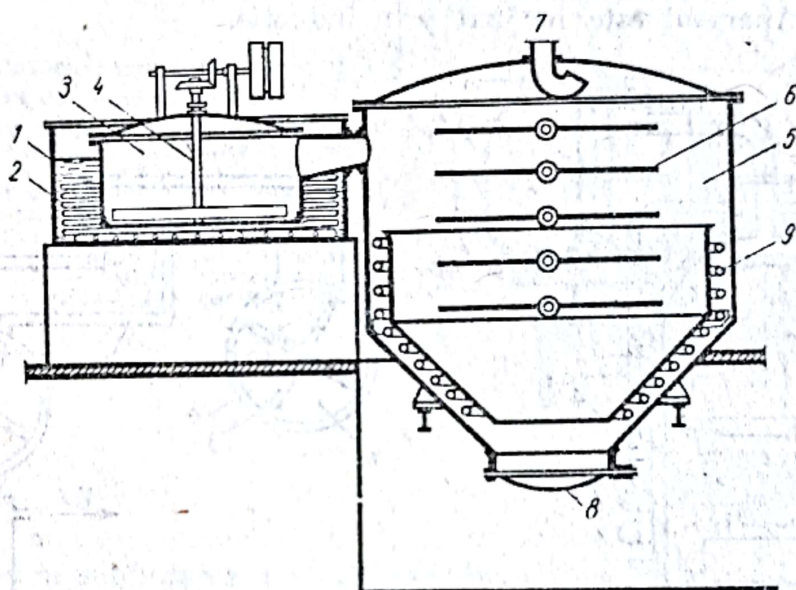


Fig. 28.8. Instalație pentru obținerea pirogalolului în formă compactă:

1 — baie de ulei pentru încălzirea vaporizatorului; 2 — serpentină cu apă caldă sub presiune pentru încălzirea băii de ulei; 3 — vaporizator; 4 — agitator; 5 — condensator; 6 — plăci de depunere care pot fi înclinate din exterior; 7 — legătură la pompa de vid; 8 — deschidere pentru evacuarea produsului; 9 — serpentină de răcire.

28.4.1.4. **Instalația pentru sublimarea camforului sintetic** din fig. 28.9 este cu vaporizare (pseudosublimare) în stare lichidă. Camforul brut topit și agitat puternic într-un vaporizator cilindric orizontal, cu manta de în-

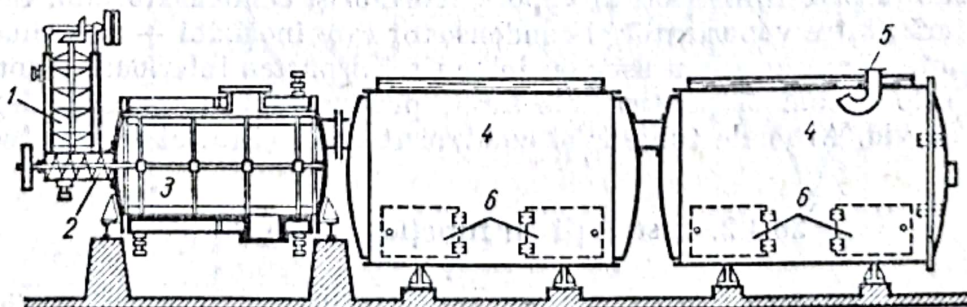


Fig. 28.9. Instalație pentru sublimarea camforului:

1 — cilindru de alimentare cu manta și agitator; 2 — transportor elicoidal; 3 — vaporizator cu manta și agitator; 4 — camere de condensare răcire cu apă; 5 — racord la pompa de vid; 6 — uși pentru evacuarea produsului.

călzire. În timpul vaporizării camforul brut este agitat continuu. Condensarea (desublimarea) se face în două camere răcite din exterior cu apă.

28.4.1.5. Sublimarea antracenului se execută prin antrenare cu vapori de apă supraîncălziți și condensare directă cu apă.

28.4.1.6. Purificarea metalelor. Una dintre operațiile importante ale sublimării este purificarea metalelor.

Sublimarea magneziului se face la temperaturi de 600—650°C și presiuni de 1—50 Pa; se obține magneziul de puritate 99,99%. În fig. 28.10 este schițat un aparat pentru sublimarea magneziului. Vaporizatorul este un creuzet ceramic al cărui capac în formă de dom are rolul de suprafață de condensare. Aparatul este încălzit prin inducție.

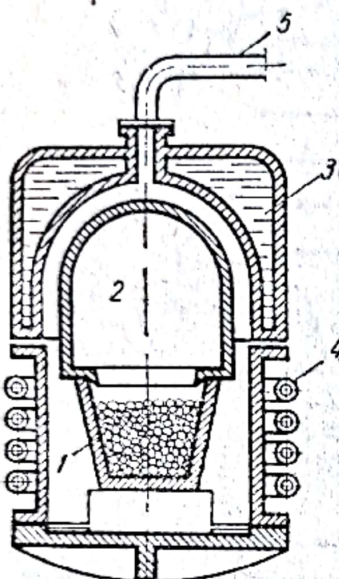


Fig. 28.10. Aparat pentru sublimarea magneziului:

1 — creuzet (vaporizator); 2 — capac condensator); 3 — manta de răcire; 4 — bobină de încălzire prin inducție; 5 — legătură la pompa de vid.

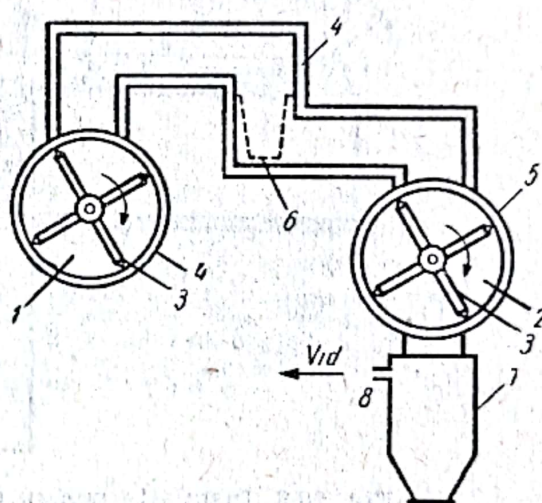


Fig. 28.11. Instalație de sublimare:

1 — vaporizator cilindric; 2 — condensator cilindric; 3 — raclete; 4 — manta de încălzire; 5 — manta de răcire; 6 — filtru; 7 — cameră pentru colectarea produsului; 8 — legătură la pompa de vid.

28.4.1.7. Instalația cu aplicații generale în sublimare este schițată în fig. 28.11. Vaporizatorul și condensatorul sînt cilindri orizontali, prevăzuți, respectiv, cu manta de încălzire și de răcire; raclete rotite de un arbore orizontal curăță pereții interiori ai vaporizatorului și condensatorului. Conducta de legătură dintre vaporizator și condensator este încălzită — de asemenea — cu o manta și are un filtru ușor de înlocuit. În partea inferioară a condensatorului este o cameră pentru colectarea produsului; camera este legată la pompa de vid. Arborele tubular al condensatorului și racletele sînt încălzite.

28.4.2. Instalații cu funcționare continuă

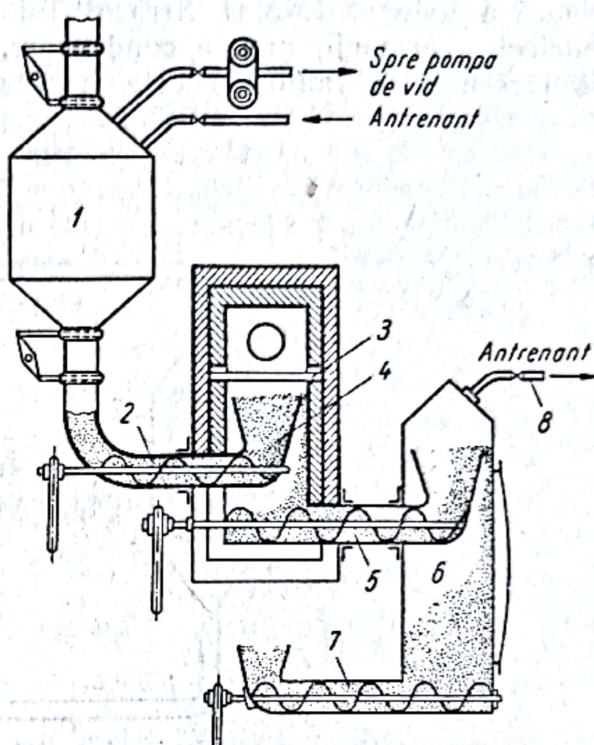
28.4.2.1. Instalație pentru sublimarea fosforului. În instalația din fig. 28.12 produsul brut este introdus cu un transportor elicoidal în vaporizator, unde este încălzit prin radiatoare din rezistențe electrice (radiații infraroșii). Vaporii trec la condensare, iar materialul (sterilul) care nu sublimează este eva-

cuat cu alte transportoare elicoidale. Sublimarea se face cu antrenant (gaz inert sau reducător).

28.4.2.2. Instalație pentru sublimarea substanțelor care nu rezistă la încălzire îndelungată. În schema din fig. 28.13 este schițată o instalație continuă pentru sublimarea substanțelor care nu rezistă la încălzire îndelungată,

Fig. 28.12. Instalație continuă pentru sublimarea fosforului:

1 — siloz de materie primă; 2 — alimentator elicoidal; 3 — radiatoare (rezistențe electrice) de încălzire (cu radiații ultrarose); 4 — pilnie peste care deversează sterilul; 5 — transportor elicoidal intermediar; 6 — cameră pentru răcirea sterilului și încălzirea antrenantului; 7 — transportor pentru evacuarea sterilului; 8 — ieșirea vaporilor de fosfor și a antrenantului spre condensator.



în special pentru sublimarea acidului salicilic. Produsul brut este alimentat cu un transportor elicoidal într-o moară, în care este pulverizat într-un curent de antrenant cald. Sterilul este separat în două separatoare (de exemplu, cicloane) și un filtru, iar vaporii ajung în condensator. O parte din antrenant este recirculat pentru a-i mări concentrația pînă aproape de saturație.

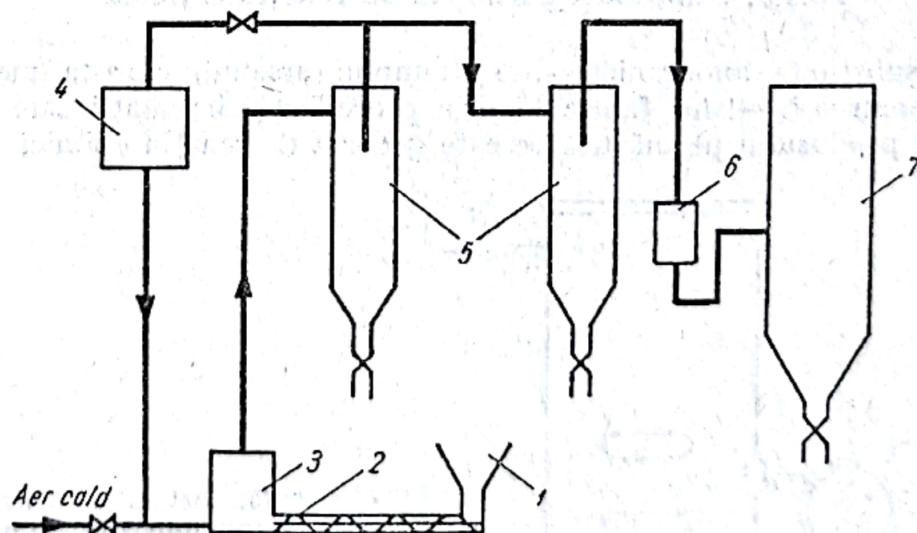


Fig. 28.13. Instalație continuă pentru sublimarea acidului salicilic:

1 — pilnie de alimentare; 2 — transportor elicoidal; 3 — moară; 4 — încălzitor; 5 — separatoare; 6 — filtru; 7 — condensator.

28.4.2.3. Instalație cu desublimare prin fluidizare. Schema din fig. 28.14 reprezintă o instalație continuă de condensare (desublimare) în care se folosește procedeul de fluidizare (v. cap. 31). Vaporii trec printr-un strat fluidizat de produs, răcit cu o serpentină prin care circulă apă rece. O parte din vapori pot trece, în prealabil, printr-un răcitor înainte de a ajunge în partea superioară a condensatorului. Stratul fluidizat are un triplu efect: 1) furnizează nucleeele (germenii) pentru condensare, 2) evită depunerea crustei pe suprafața rece și 3) îmbunătățește transferul termic.

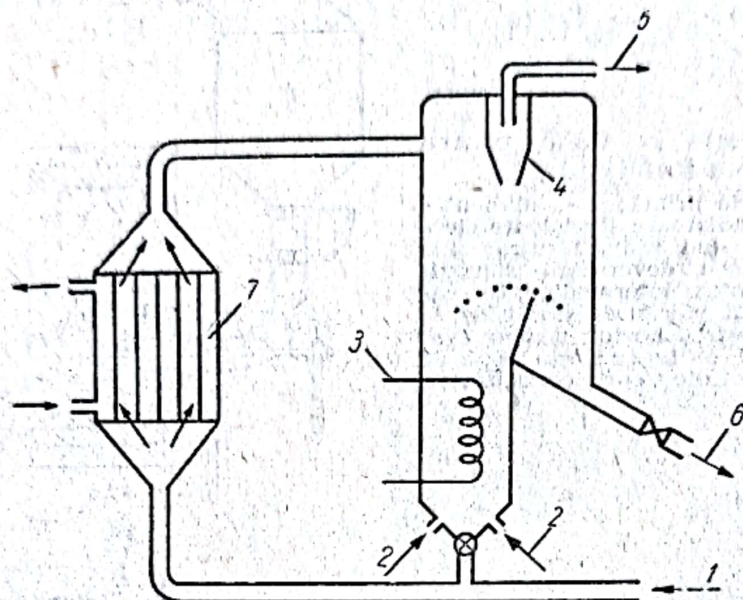


Fig. 28.14. Schița instalației de condensare (desublimare) continuă cu strat fluidizat:

1 — intrarea vaporilor (însoțită de antrenant); 2 — intrarea gazului (agentului) de fluidizare; 3 — serpentină de răcire; 4 — ciclon; 5 — ieșirea gazului; 6 — ieșirea produsului; 7 — răcitor.

28.4.3. Sublimarea însoțită de reacție chimică

Unele substanțe anorganice — de exemplu: arsenul, clorura mercurică, clorura mercuroasă — sînt fabricate prin procedee și instalații care folosesc sublimarea produsului pe măsură ce este generat de reacția chimică.

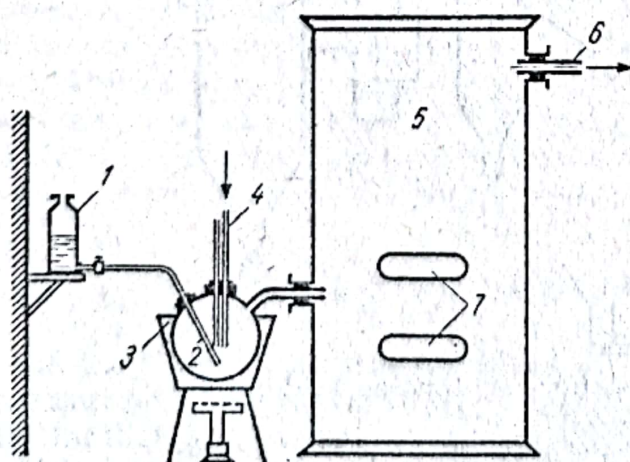


Fig. 28.15. Instalație pentru obținerea sublimatului (clorurii mercurice):

1 — sticlă cu mercur; 2 — reactor (balon de cuarț de 5 litri); 3 — baie de nisip; 4 — conductă pentru introducerea clorului; 5 — cameră de desublimare; 6 — ieșirea excesului de clor; 7 — vizoare.

De exemplu, clorura mercurică se obține prin reacția dintre clor și vaporii de mercur, urmată de condensarea (desublimarea) produsului, direct în stare solidă. Instalația este schițată în fig. 28.15.

28.4.4. Condensarea (desublimarea) fracționată

Dacă vaporii rezultați din vaporizator întâlnesc suprafețe sau spații reci, cu temperaturi din ce în ce mai joase, se obțin produse cu diferite grade de puritate sau, dacă vaporii conțin mai multe substanțe, se realizează o separare a componentilor (de exemplu, separarea clorurii de crom, clorurii de aluminiu și clorurii ferice din amestecul lor). Spațiile cu diferite temperaturi sînt despărțite prin site sau pînze; pentru îndepărtarea cristalelor se prevăd dispozitive cu perii sau dispozitive de ciocănire cu greutate oscilante.

BIBLIOGRAFIE

1. BRATU, A. E. Sublimarea. În: *Manualul inginerului chimist*, Editura Tehnică, București, 1953.
2. COLEMAN, J. M., Sublimation. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, IV-th Edition McGraw-Hill, New York, 1963.
3. KEMP, S. D., Sublimation and Vacuum Freeze Drying. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 6, Butterworths, London, 1958.
4. KLOCKMANN, R. Sublimation, În: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, I. Bd., III. Aufl., Urban und Schwarzenberg, München, 1951.
5. VERMON, H. C., Sublimation. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1950.

Adsorbția

Adsorbția este fenomenul prin care un material solid sau lichid — *adsorbantul* — reține pe suprafața sa substanțe solide, lichide sau gazoase — *adsorbitul* — din mediul fluid înconjurător.

În industria chimică și în alte domenii, adsorbția este folosită ca operație de separare, purificare și recuperare; adsorbanții eficace rețin unul sau mai mulți componenți dintr-un amestec omogen sau eterogen. Prin *desorbție*, substanțele adsorbite sînt puse în libertate. După desorbție, adsorbantul poate fi folosit din nou pentru adsorbție. Cînd substanțele adsorbite nu pot fi îndepărtate prin desorbție, adsorbantul este reactivat prin calcinare sau alte operații.

Numeroasele aplicații tehnice ale adsorbției rezultă din trei caracteristici care deosebesc adsorbția de celelalte procedee de separare: precipitare, coagulare, sedimentare, filtrare, presare, sublimare, cristalizare, evaporare, distilare, rectificare, extracție, adsorbție. Aceste trei caracteristici ale adsorbției sînt:

- reținerea particulelor de dimensiuni mici, de exemplu, coloizi;
- reținerea unor componenți care se găsesc în concentrații minime, de exemplu impurități care produc miros, gust sau colorații nedorite;
- selectivitatea adsorbanților față de unii componenți ai amestecului.

Cîteva din aplicațiile mai importante ale adsorbției sînt arătate în tabelul 29.1.

29.1. Considerații teoretice

Orice suprafață solidă reține gaze sau vapori din mediul ambiant. Reținerea se explică prin situația deosebită a moleculelor periferice, ale căror forțe de atracție rămîn disponibile în partea dinspre faza fluidă ambiantă și sînt satisfăcute prin atragerea și reținerea moleculelor din faza exterioară.

După forțele care intervin între moleculele adsorbantului și ale substanței adsorbite se disting următoarele tipuri de adsorbție:

- *adsorbția fizică*, ca efect al forțelor *van der Waals*, reține substanța adsorbită într-un strat mono- sau polimolecular la suprafața adsorbantului și se caracterizează prin: a) rapiditatea stabilirii echilibrului (depinzînd de

Tabelul 29.1

Aplicațiile adsorbției

Aplicații	Adsorbanți					
	Cărbune activ	Cărbune de oase	Gel de silice	Alumină activată	Pământ decolorant	Magnezie activată
Rafinarea produselor petroliere			x	x	x	
Rafinarea uleiurilor minerale, vegetale și animale	x				x	x
Rafinarea gazolinei					x	
Rafinarea grăsimilor	x				x	
Rafinarea cerurilor	x				x	
Rafinarea zahărului	x	x				
Decolorarea lichidelor	x					
Purificarea și decolorarea apei	x					
Îndepărtarea excesului de clor după sterilizarea apei cu clor	x					
Recuperarea și purificarea soluțiilor de la spălătoriile chimice	x		x			x
Separarea gazolinei din gazele de sondă	x					
Separarea benzenului din gazele de cocserie	x					
Uscarea gazelor			x	x		
Purificarea și dezodorizarea gazelor	x		x	x		
Condiționarea aerului	x		x			
Măști contra gazelor	x		x			
Recuperarea metalelor	x					
Aplicații medicinale	x					
Recuperarea alcoolului în procesele de fermentare	x					
Adsorbția hidrogenului sulfurat	x		x	x		

temperatură, concentrație și presiune) între faza adsorbită și faza fluidă, b) scăderea cantității de substanță adsorbită cu creșterea temperaturii, c) căldura de adsorbție aproximativ egală cu căldura de condensare (uneori cu depășiri de 50—100%);

— *adsorbția chimică*, rezultând din forțe și legături de natură chimică între adsorbant și substanța adsorbită, se caracterizează prin: a) stabilirea lentă a echilibrului între faza adsorbită și faza fluidă, b) creșterea cantității de substanță adsorbită cu creșterea temperaturii (adsorbția încetează la temperaturi joase), c) căldura degajată în procesul de adsorbție este de ordinul de mărime al căldurilor de reacție (40—100 kJ/mol), cu mult mai mare decât la adsorbția fizică;

— *persorbția*, caz particular al adsorbției chimice, este reținerea unor anumite substanțe ale căror molecule se adaptează în golurile structurale ale rețelei cristalografice a adsorbantului, cu rolul unei *site moleculare*; exemplu, anumiți aluminosilicați rețin prin persorbție apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic.

29.1.1. Echilibrul de adsorbție

Procesul de adsorbție este un proces nestaționar care se oprește în momentul cînd între substanța care se adsoarbe (adsorbitul) și adsorbant s-a stabilit echilibrul termodinamic. Echilibrul depinde de natura celor două faze (adsorbit-adsorbant), de presiunea parțială (sau concentrația) adsorbitului în fluidul ambiant și de temperatură. Relația cantitativă a echilibrului dintre faza adsorbită și faza ambiantă (lichid, gaz, vapori) la temperatură constantă se exprimă, de obicei, prin *izoterma de adsorbție* într-o diagramă cu coordonatele: presiunea parțială sau concentrația adsorbitului în faza gazoasă (abscisa) — cantitatea adsorbită (ordonata). În funcție de sistemul adsorbant-adsorbit și de modul de obținere a adsorbantului sînt posibile, după clasificarea lui Brunauer, Deming și Teller, formele de izoterme de

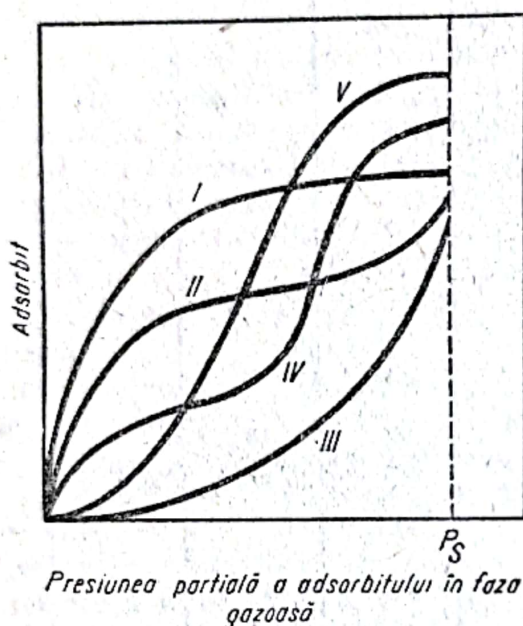


Fig. 29.1. Izoterme de adsorbție.

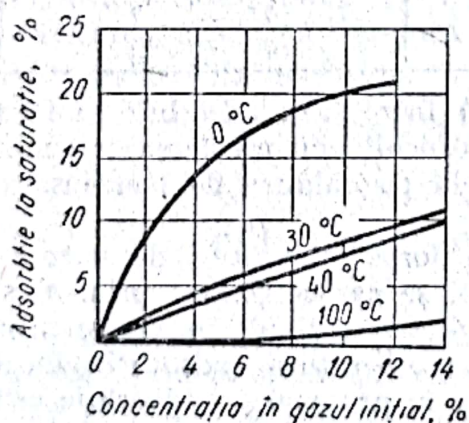


Fig. 29.2. Izoterme de adsorbție ale dioxidului de sulf pe gelul de silice.

adsorbție arătate în fig. 29.1. Izotermele de adsorbție se opresc la o presiune de saturatie P_s care depinde de sistemul adsorbit-adsorbant și de temperatură.

În fig. 29.2 sînt reprezentate izotermele de adsorbție ale dioxidului de sulf pe gel de silice, la cîteva temperaturi, iar în fig. 29.3, izotermele de adsorbție pe cărbune activ și pe gel de silice pentru cîteva hidrocarburi.

Alte forme de exprimare a echilibrului de adsorbție sînt: a) prin curbe izobare (variația cantității adsorbite pînă la echilibru cu variația temperaturii, la presiune constantă) și b) prin linii izostere (variația presiunii de echilibru cu temperatura la cantitate adsorbită constantă). În diagrama din fig. 29.4 sînt date liniile izostere, reprezentînd relația dintre presiunea (parțială) de echilibru a acetonei și o funcție liniară de temperatură (logaritmul presiunii de vapori a acetonei) pentru diferite capacități de adsorbție x .

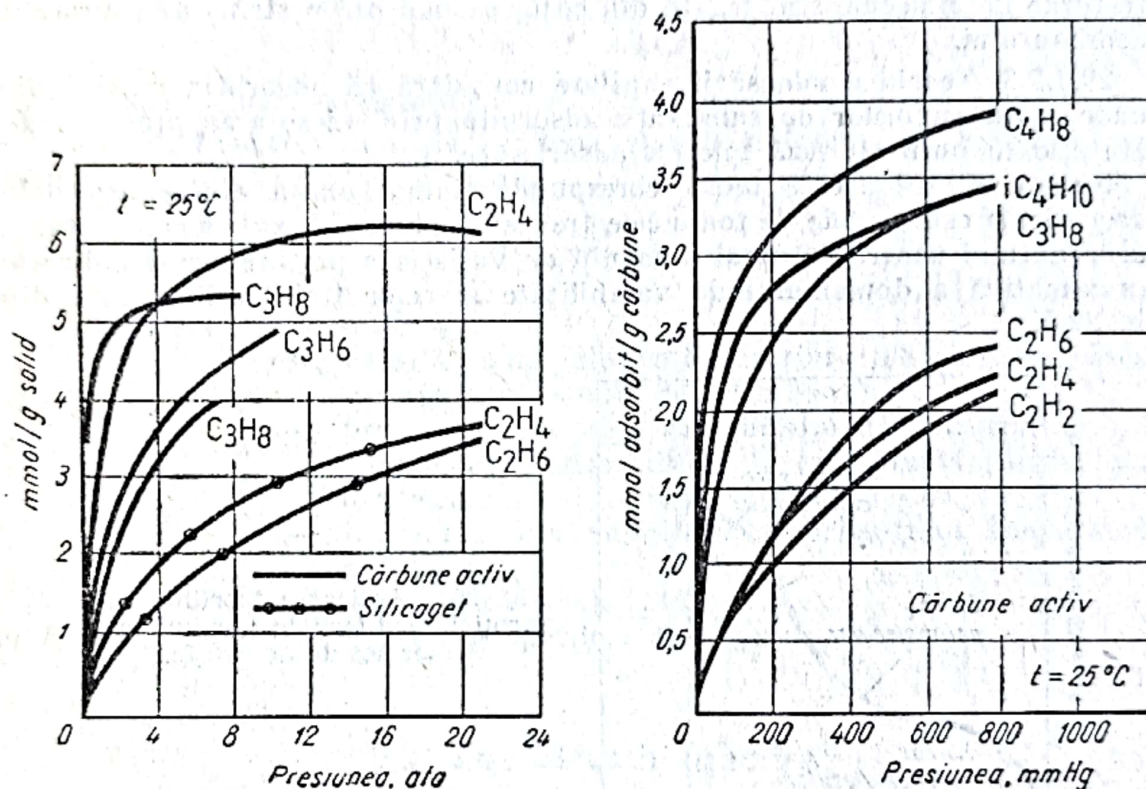


Fig. 29.3. Izoterme de adsorbție pe cărbune activ și pe gel de silice pentru cîteva hidrocarburi, la 25°C .

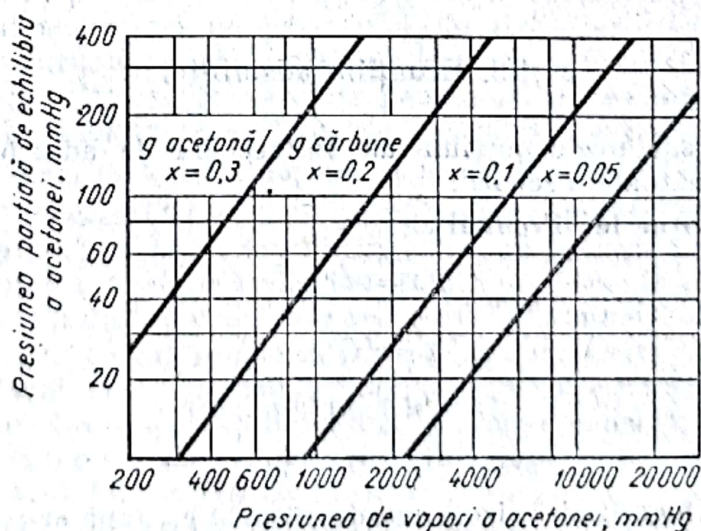


Fig. 29.4. Izostere pentru adsorbția acetonei pe cărbune activ.

29.1.2. Teoriile adsorbției

29.1.2.1. **Teoria stratului monomolecular (Langmuir)** consideră că substanța adsorbită (adsorbitul) formează un strat monomolecular pe suprafața adsorbantului.

29.1.2.2. **Teoria stratului polimolecular (Langmuir, Brunauer)** admite depunerea succesivă a păturilor, cu formarea unui strat polimolecular, în care straturile de molecule sînt legate din ce în ce mai puțin strîns de suprafața adsorbantului.

29.1.2.3. **Teoria condensării capilare** consideră că adsorbția rezultă din condensarea vaporilor de substanță adsorbită prin micșorarea presiunii de saturație în porii cu rază mică a adsorbantului.

Fiecare dintre aceste teorii corespunde numai unora dintre aspectele adsorbției și este nevoie de toate cele trei teorii pentru a explica comportarea adsorbantului pentru întregul domeniu de variație a presiunilor; o indicație aproximativă a domeniului de valabilitate al celor trei teorii rezultă din fig. 29.5.

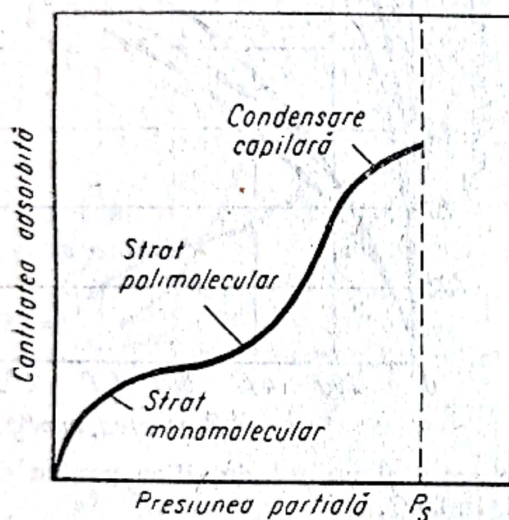


Fig. 29.5. Aplicarea teoriilor adsorbției la diferitele porțiuni ale izotermei de adsorbție.

29.1.3. Ecuațiile adsorbției

Unele forme sau unele porțiuni ale izotermelor de adsorbție sînt redată analitic prin următoarele ecuații:

29.1.3.1. Ecuația lui Freundlich

$$x = ap^n \quad (29.1)$$

sau, în forme echivalente:

$$x = a' C^n \quad (29.2)$$

$$\lg x = \lg a + n \lg p \quad (29.3)$$

$$\lg x = \lg a' + n \lg C \quad (29.4)$$

Într-o diagramă logaritmică, izoterma de adsorbție, după ecuația lui *Freundlich*, este reprezentată printr-o dreaptă. Exponentul n este subunitar, de cele mai multe ori cu valori apropiate de 0,5.

29.1.3.2. **Ecuatia lui Langmuir** este stabilită pe ipoteza echilibrului rezultat din adsorbția și desorbția simultane: la un moment oarecare, adsorbția este proporțională cu suprafața încă liberă $A(1-\theta)$, iar desorbția este proporțională cu suprafața ocupată de adsorbit $A\theta$; la echilibru:

$$a(1-\theta)p = b\theta \quad (29.5)$$

29.1.3.3. **Ecuatia lui Schmidt:**

$$xe^{\frac{A(s-x)}{s}} = kCs \quad (29.6)$$

în care apare *limita de saturație s*.

29.1.3.4. **Ecuatia empirică**, în concordanță mai bună cu datele experimentale:

$$x = \frac{Ap}{1+Ap} B \quad (29.7)$$

În ecuațiile (29.1)–(29.7):

- x este cantitatea de substanță adsorbită (de un gram sau de un centimetru cub de adsorbant);
- p — presiunea parțială a adsorbitului în faza gazoasă;
- C — concentrația adsorbitului în faza fluidă (lichidă sau gazoasă);
- θ — fracțiunea din suprafața adsorbantului ocupată de adsorbit;
- e — baza logaritmilor naturali;
- a, b, k, n, s, A, B — constante specifice sistemului.

29.2. Considerații practice

Considerațiile teoretice asupra adsorbției se mărginesc la indicații generale; cauzele principale sînt: 1) lipsa unei teorii unice a adsorbției, 2) necunoașterea stării suprafeței adsorbantului, 3) definirea vagă a porozității, fără precizarea mărimii, forme și distribuției porilor, 4) existența unui număr mare de materii prime și de variante pentru obținerea adsorbantilor, care duc la existența unui mare sortiment și varietăți cu comportări specifice.

De aceea se recurge la unele noțiuni, determinări și reguli practice.

Capacitatea de adsorbție a unui adsorbant se exprimă prin cantitatea adsorbită (în grame) pe gram sau centimetru cub de adsorbant. Capacitatea de adsorbție variază cu natura adsorbantului, cu concentrația sau presiunea parțială a adsorbitului în faza fluidă și cu temperatura. Gazele sînt cu atît mai bine adsorbite cu cît temperatura este mai coborîtă și cu cît punctul lor critic este mai înalt. Compușii chimici aparținînd unei serii omoloage sînt adsorbiți în cantități variînd direct cu masa moleculară; de exemplu, un gram de cărbune activ adsoarbe, din soluții apoase 0,4 molare:

- 1,6 mol acid formic (HCOOH),
- 1,8 mol acid acetic (CH_3COOH),
- 2,4 mol acid propionic ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$),
- 3,6 mol acid butiric ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$).

În fig. 29.2, se vede influența temperaturii asupra capacității de adsorbție prin exemplul adsorbției dioxidului de sulf pe gel de silice.

Se deosebesc: a) *capacitatea de adsorbție statică*, când adsorbantul se găsește în contact cu gazul (sau lichidul) staționar, de o anumită concentrație și b) *capacitatea de adsorbție dinamică*, când adsorbantul este străbătut continuu de fluidul care conține în soluție substanța de adsorbit; la adsorbția dinamică stratul de adsorbant se consideră saturat în momentul când urme de adsorbit apar la ieșirea fluidului din strat (v. 25.5.2). Capacitatea de adsorbție dinamică este totdeauna inferioară celei statice; în adsorberele industriale cu cărbune activ, capacitatea de adsorbție dinamică reprezintă 85—90% din cea statică, iar în adsorberele cu gel de silice 60—70%.

Adsorbția este selectivă în sensul că un anumit adsorbant reține preferențial unul sau mai mulți dintre componenții unui amestec; de exemplu, gelul de silice adsoarbe preferențial vaporii de apă dintr-un amestec gazos, pe când cărbunele activ nu este un adsorbant eficace pentru vaporii de apă.

O substanță pentru care un adsorbant are capacitate de adsorbție mai mare înlocuiește o altă substanță adsorbită anterior, dacă, pentru această din urmă substanță, capacitatea lui de adsorbție este mai mică. De exemplu, la separarea gazolinei din gazele de sondă, se trece amestecul gazos, format din: metan, etan, propan, butan, printr-un strat de cărbune activ; la început, cărbunele activ adsoarbe, pînă la saturație, metanul care este în concentrație mai mare; în acest timp, straturile inferioare de cărbune activ se saturează treptat cu etan, deslocuind metanul adsorbit anterior; la rîndul lui propanul deslocuiește etanul ș.a.m.d., încît, deși de la începutul operației cărbunele este mereu saturat cu diferiți componenți ai amestecului, totuși — în mod treptat — compușii mai grei înlocuiesc pe cei mai ușori, pentru ca la sfîrșitul operației să rămînă saturat numai cu gazolină. Dacă cantitatea de cărbune este destul de mare, la sfîrșitul operației, straturile superioare de cărbune conțin cîte un singur component al amestecului, în ordinea descrescîndă a volatilităților; practic există suprapuneri ale intervalelor de adsorbție pentru componenții vecini pe scara volatilității.

29.3. Cinetica adsorbției

Transferul de masă a adsorbitului, din faza ambiantă pe suprafața sau în masa adsorbantului, trece prin următoarele etape:

- transferul convectiv sau difuzional (după cum faza ambiantă este în mișcare sau în repaus), în mediul fluid ambiant;
- transferul difuzional, în stratul limită dintre faza ambiantă și suprafața exterioară a adsorbantului;
- transferul difuzional în porii adsorbantului;
- transferul interfazic la interfața adsorbit-adsorbant;
- transferul difuzional în stratul limită solid de la suprafața adsorbantului;
- transferul difuzional în masa adsorbantului.

Primele două etape depind de caracteristicile hidrodinamice ale sistemului (tipul aparatului, viteze), celelalte etape ale transferului depind de con-

stantele fizice ale adsorbitului (în special de coeficientul de difuziune) și de natura chimică și starea fizică a adsorbantului.

Viteza de adsorbție este dată de ecuația:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(C - C^*) \quad (29.8)$$

x este cantitatea de substanță reținută de adsorbant, kg/m^3 ;

τ — timpul de la începutul adsorbției, s;

K — coeficientul total al vitezei de adsorbție, care conține rezistențele tuturor etapelor transferului, s^{-1} ;

C — concentrația adsorbitului în faza ambiantă, kg/m^3 ;

C^* — concentrația adsorbitului în faza ambiantă, în echilibru cu cantitatea x adsorbită, kg/m^3 .

29.4. Adsorbanți

Substanțele și materialele solide adsorb gaze și lichide pe suprafața lor; sînt cunoscute dificultățile întîmpinate la degazarea pereților unui recipient cînd este evacuat la vid înaintat. Există însă relativ puțini adsorbanti cu capacitate de adsorbție suficientă pentru aplicații practice; toți acești adsorbanti sînt materiale foarte poroase, cu suprafață specifică mare.

Caracteristicile de adsorbție: capacitatea de adsorbție, selectivitatea, viteza de adsorbție ș.a. nu pot fi prevăzute din proprietățile adsorbantului și adsorbitului; pentru fiecare aplicație mai importantă este nevoie de încercări experimentale.

Următorii adsorbanti au aplicații industriale.

29.4.1. Cărbunele activ

Cărbunele activ se obține prin încălzirea, la temperaturi înalte, în camere sau recipiente închise, a unor materiale vegetale (lemn, coji de nuci, simburi de fructe, pleavă, melasă ș.a.), cu sau fără adaos de substanțe anorganice (clorură de zinc, de magneziu sau de calciu, acid fosforic ș.a.), urmată de activarea lor prin tratare cu vapori de apă, oxid și dioxid de carbon, aer, clor. În tabelul 29.2 sînt indicate cîteva caracteristici ale cărbunelui activ ca adsorbant. Și cărbunele de oase are proprietăți adsorbante. Aplicațiile importante ale cărbunelui activ sînt date în tabelul 29.1.

29.4.2. Gelul de silice

Gelul de silice se obține prin tratarea silicatlui de sodiu cu acid sulfuric, spălarea gelului rezultat pentru îndepărtarea sulfatului de sodiu și uscarea produsului în condiții bine controlate. Caracteristicile gelului de silice sînt date în tabelul 29.2.

29.4.3. Alumina activată

Prin tratarea termică a oxidului de aluminiu precipitat sau a bauxitei, se obține un adsorbant foarte eficient, în special pentru uscarea gazelor. În tabelul 29.2 sînt date proprietățile caracteristice ale aluminei activate.

29.4.4. Pămînturi decolorante

Pămînturile decolorante sînt produse naturale (argile, bentonite, pămînt Fuller) formate din silicați cu diferite grade de hidratare sau produse naturale activate prin tratare la rece cu acid sulfuric sau clorhidric. Eficacitatea unui pămînt decolorant pentru un anumit scop nu se poate prevedea și trebuie să se recurgă la încercări experimentale. O valoare mare a raportului $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pare a caracteriza pămînturile decolorante cu eficacitate decolorantă mare.

Majoritatea pămînturilor decolorante pot fi regenerate de mai multe ori, prin încălzire la $500-750^\circ\text{C}$ într-un curent de aer, în cuptoare de ardere în suspensie, în cuptoare rotative sau în cuptoare cu vetre.

Tabelul 29.2

Caracteristicile adsorbanților

Adsorbantul	Cărbune activ	Gel de silice	Alumină activată	Unități
Mărimea granulelor	1—6	1—6	0,75—12	mm
Densitatea în grămadă	450—550	700—740	610—670	kg/m^3
Căldura masică	0,84	0,84	0,63	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Volumul porilor	0,56—0,68	0,37	0,35	m^3/kg
Aria suprafeței specifice	950—1 300	700	290	m^2/g
Diametrul mediu al porilor	18—25	21	48	Å
Căldura de adsorbție pentru apă	—	2 970	2 890	kJ/kg
Idem pentru benzen	570	—	—	kJ/kg
Adsorbția vaporilor de apă pînă la punctul critic	—	10—20	12—14	%
Idem pînă la saturare	—	40	20—25	%
Adsorbția pentru gazolină	10—20	—	—	%
Adsorbția de CCl_4 din aer, la 25°C	104—116	15—35	—	%
Temperatura de regenerare	100—140	120—250	200—250	$^\circ\text{C}$
Limita maximă de stabilitate	150	400	500	$^\circ\text{C}$

29.4.5. Site moleculare

Adsorbanții clasici au pori de diferite mărimi și de forme neregulate. În anul 1925 a apărut o nouă categorie de adsorbanți, *sitele moleculare*, caracterizate printr-o structură cristalină, bine definită, cu pori de diametru egal și apropiat de mărimea moleculelor adsorbitului. Sitele moleculare adsorb deci numai moleculele de mărime inferioară diametrului constant al porilor, realizînd prin acest tip special de adsorbție — numit *persorbție* — o reținere selectivă a unor componente din fluidul ambiant.

Sînt cunoscute următoarele tipuri de site moleculare:

a) Membrane sau pelicule permeabile din cuarț, sticlă poroasă sau polimeri, cu selectivitate și capacitate de adsorbție slabe; nu au aplicații largi.

b) Site moleculare zeolitice (alumino-silicați cristalini) avînd în structura lor intercristalină cavități de dimensiuni riguros constante și pori (cu diametru constant) de legătură între cavități și între cavități și exterior. Aceste site se caracterizează prin selectivitate bună (pori uniformi) și prin mare capacitate de adsorbție (corespunzătoare volumului cavităților); acesta este tipul reprezentativ al sitelor moleculare.

c) Site moleculare de tip „Saran” rezultate prin carbonizarea policlorurii de vinil.

d) Site din sticlă poroasă, obținute din sticlă de borosilicat de sodiu de-alcalinizată prin tratare cu un mediu acid; au selectivitate bună, dar capacitate de adsorbție mică.

e) Complecși cristalini de tipul aducțiilor formați din uree sau tiouree și combinații organice cu moleculă liniară (de exemplu, parafine normale).

f) În anul 1950 au apărut (Linde) primele site moleculare sintetice, cu compoziție analoagă celor naturale, dar obținute în condiții riguros controlate. Pentru a forma granule sau solizi (forme utilizate în aplicațiile industriale) cristalele primare sînt asociate cu un liant care aduce și o porozitate (secundară) cu pori mari și neuniformi. Sortimentul acestor site moleculare este variat, diferitele sorturi fiind caracterizate prin selectivitate, capacitate de adsorbție, stabilitate la coroziune, stabilitate termică (unele sorturi rezistă la temperaturi de 700°C, necesare uneori la regenerarea sitei). În tabelul 29.3 sînt date caracteristicile principale ale sitelor moleculare Linde.

Tabelul 29.3

Date caracteristice pentru site moleculare Linde

Denumirea sitei	4A	5A	10X	—
Diametrul efectiv al porilor	4	5	10	Å
Suprafața internă	650	650	512	m ² /g
Volumul intern de adsorbție (volumul cavităților)	0,231	0,244	0,280	cm ³ /g
Stabilitatea termică (temperatura maximă)	700	700	700	°C
Capacitatea de adsorbție (statică), pentru apă	23	24	28	% greut.
Stabilitatea la aciditate în soluție apoasă (pH minim)	5	5	5	—

29.5. Procedee și aparate de adsorbție

29.5.1. Adsorbția statică

Adsorbția se consideră statică atunci cînd adsorbantul este introdus în fluid care conține adsorbitul. Procedeele se aplică mai mult pentru purificarea lichidelor (eliminarea unor substanțe chimice sau a unor impurități în scopul dezodorizării sau decolorării), de exemplu: eliminarea cu cărbune activ a excesului de clor folosit la sterilizarea apei, rafinarea uleiurilor minerale sau vegetale cu pămînt decolorant, decolorarea siropului de zahăr cu cărbune de oase. Adsorbantul sub formă de granule fine sau praf este bine amestecat cu lichidul colorat; agitarea servește pentru repartizarea uniformă

a adsorbantului în lichid, pentru menținerea adsorbantului în suspensie și pentru accelerarea procesului. După terminarea adsorbției, lichidul este lăsat să sedimenteze sau este filtrat. Adsorbantul este trecut la regenerare.

La gaze, adsorbția statică se aplică în special la menținerea unei atmosfere cu umiditate scăzută, în vederea păstrării alimentelor și materialelor sensibile la umiditate sau pentru prevenirea coroziunii metalelor. Adsorbantul (gel de silice, alumina activată) este întins pe tăvi care se introduc în spațiul de păstrare sau se introduce în interiorul pungilor de polietilenă în care se împachetează materialul sau obiectul care trebuie protejat. Acest din urmă procedeu se aplică la protecția instrumentelor și mașinilor în timpul depozitărilor mai lungi și în timpul transportului. Ca cifră de orientare, se consideră că aerul cu peste 50% umiditate este dăunător substanțelor sensibile la umiditate și provoacă coroziunea metalelor.

29.5.2. Adsorbția dinamică

Când fluidul care conține adsorbitul străbate un strat granular fix, mobil sau fluidizat de adsorbant, adsorbția este considerată dinamică.

Aici se consideră numai adsorbția dinamică în strat fix de adsorbant, cu funcționare discontinuă sau pseudocontinuu. Deși se aplică și la tratarea lichidelor, adsorbția dinamică se folosește în special pentru adsorbția gazelor.

Cel mai simplu adsorber este format dintr-un recipient care conține adsorbantul; racorduri și ventile dirijează fluidele pentru realizarea unui ciclu de adsorbție compus din următoarele trei faze:

29.5.2.1. **Adsorbția:** gazul străbate — de obicei în sens descendent — stratul de adsorbant; această fază se termină fie atunci când în efluent apar urme din componentul care trebuie adsorbit (*punct critic* sau *punct de străpungere*), fie atunci când concentrația în efluent atinge o valoare prestabilită.

În fig. 29.6 este schematizată desfășurarea etapei de adsorbție în adsorbția dinamică.

În momentul τ_a , curînd după începutul procesului, se disting trei straturi: a) un strat superior (hașurat), la intrarea în adsorber, cu adsorbant saturat, b) un strat reprezentînd zona L , în care la acest moment se petrece efectiv adsorbția și c) stratul inferior de adsorbant în care nu a început încă adsorbția. La ieșire, gazul conține numai urme (c_a) de adsorbit.

În momentul τ_b , starea adsorbantului este asemănătoare celei precedente, cu deosebirea că zona efectivă de adsorbție L s-a deplasat către partea inferioară a adsorberului. Concentrația adsorbitului la ieșire este c_b , apropiată de c_a .

În momentul τ_c , zona de adsorbant saturat a crescut astfel încît zona L atinge nivelul inferior al adsorberului. Concentrația c_c a adsorbitului la ieșire începe să crească repede. Acest moment corespunde *punctului de străpungere* (break point).

În momentul τ_d , adsorbantul este saturat în cea mai mare parte a adsorberului, concentrația c_d la ieșire este mult mai mare decît c_c și apropiată de concentrația c_o de la intrare.

În momentul τ_e , adsorbantul din adsorber este în întregime saturat și concentrația adsorbitului în efluent (c_e) este practic egală cu concentrația c_o de la intrare.

Ținând seamă de căldura care se dezvoltă în timpul adsorbției, operația poate fi executată: a) *izoterm*, când adsorbția este destul de lentă pentru ca evacuarea căldurii să fie posibilă sau atunci când căldura este eliminată prin răcirea indirectă a stratului de adsorbant cu suprafețe speciale de răcire sau b) *adiabatic*, când nu se prevăd mijloace speciale de răcire; uneori gazul este răcit înainte de a intra în adsorber.

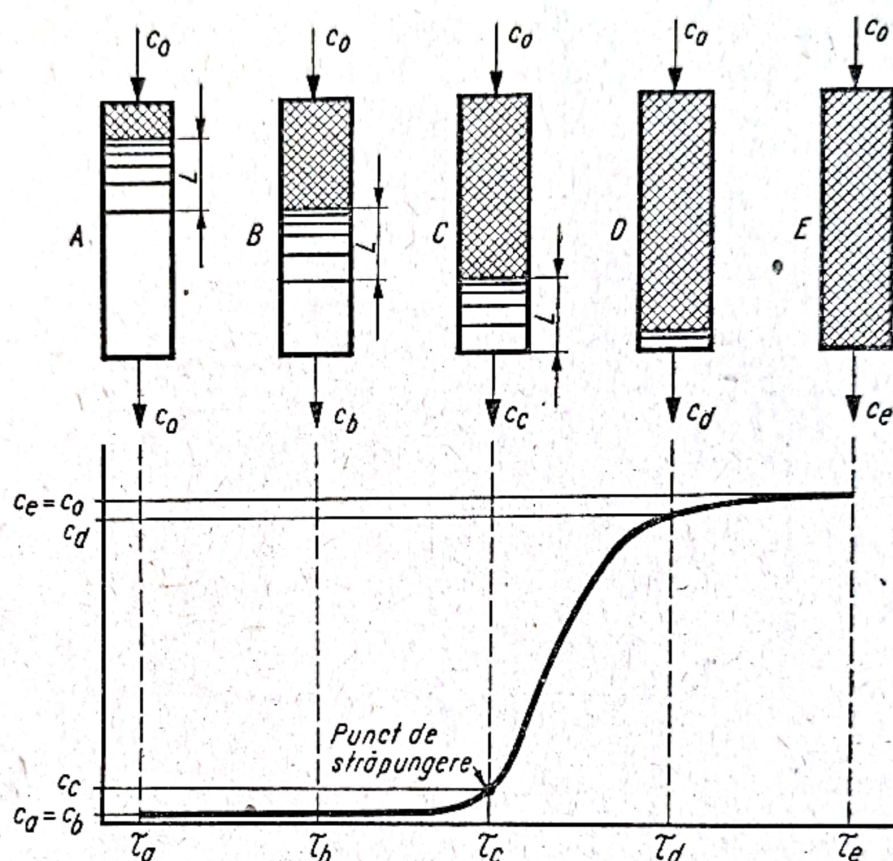


Fig. 29.6. Adsorbția dinamică.

29.5.2.2. Desorbția (adsorbitului) sau *regenerarea* (adsorbantului) se realizează prin aducerea adsorbantului în alte condiții, favorabile desorbției, prin încălzire sau prin micșorarea presiunii totale ori parțiale (antrenarea cu vapori sau cu un gaz inert). În mod obișnuit se folosește aer cald pentru desorbția gazelor neutre (de exemplu, desorbția umidității de la uscarea gazelor) și vapori de apă supraîncălziți pentru recuperarea desorbitului prețios (după condensarea vaporilor de apă, de exemplu, desorbția butanului) sau se condensează ca sistem nemiscibil împreună cu vaporii de apă (de exemplu, desorbția benzenului).

29.5.2.3. Răcirea adsorbantului: după desorbție, adsorbantul este cald și trebuie răcit pentru a-l aduce la starea (rece) potrivită pentru reînceperea ciclului. În mod obișnuit, răcirea se face cu gaz rece.

După mai multe cicluri de adsorbție — desorbție — răcire, adsorbantul își pierde din activitate (de exemplu, din cauza depunerilor de gume în porii materialului) și este nevoie de o reactivare prin încălzire la temperaturi mai ridicate (caracteristice fiecărui adsorbant), într-un cuptor.

Numai rareori instalația funcționează discontinuu, cu un singur adsorber. De regulă, instalațiile de adsorbție funcționează pseudocontinuu, cu două sau mai multe adsorbere care se găsesc, la un moment dat, în diferite faze ale ciclului; un joc, uneori complicat, de conducte și robinete, acționate manual sau automat, schimbă fazele de funcționare ale adsorberelor prin dirijarea corespunzătoare a fluidelor.

Următoarele scheme generale sînt adoptate:

— instalație cu două adsorbere (fig. 29.7); un adsorber în adsorbție, un adsorber în regenerare și răcire.

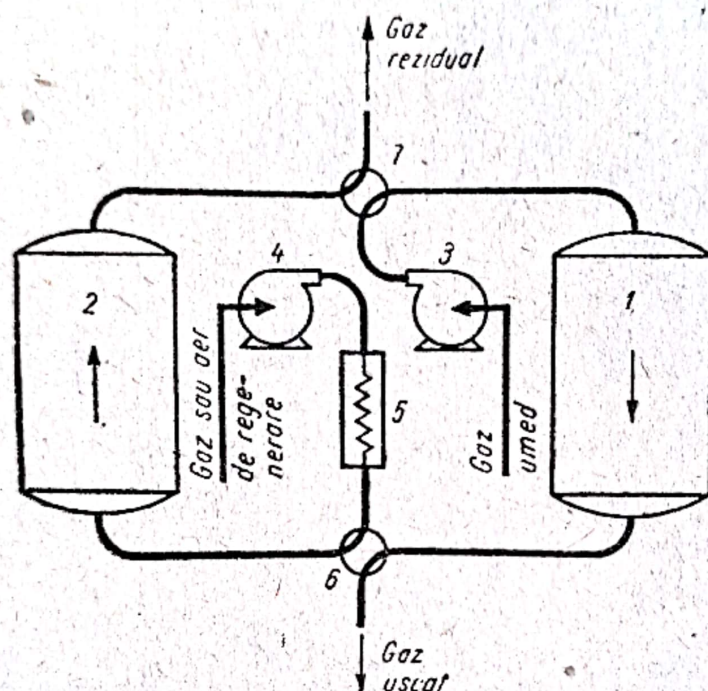


Fig. 29.7. Instalație de adsorbție cu două adsorboare:

1 — adsorber în adsorbție; 2 — adsorber în regenerare; 3 — ventilator de gaz umed; 4 — ventilator de gaz sau aer pentru regenerare; 5 — încălzitor; 6, 7 — robinete cu patru căi.

— instalație cu trei adsorbere (fig. 29.8): un adsorber în adsorbție, un adsorber de siguranță pentru oprirea urmelor de adsorbit care ies din primul adsorber între punctul critic și epuizarea totală a adsorbantului, un adsorber în regenerare și răcire.

— instalație cu patru adsorbere (instalație tipică cu funcționare pseudocontinuu): un adsorber în adsorbție, un adsorber de siguranță, un adsorber în regenerare (desorbție), un adsorber în răcire.

În fig. 29.9 este schițat un adsorber cu cărbune activ.

În construcțiile mai noi, stratul de adsorbant este dispus între două table cilindrice coaxiale, perforate. Prin această construcție, se micșorează viteza gazului prin strat. În fig. 29.10 este reprezentată o instalație de adsorbție cu trei adsorbere cu strat cilindric de adsorbant (două adsorbere în producție, un adsorber în regenerare).

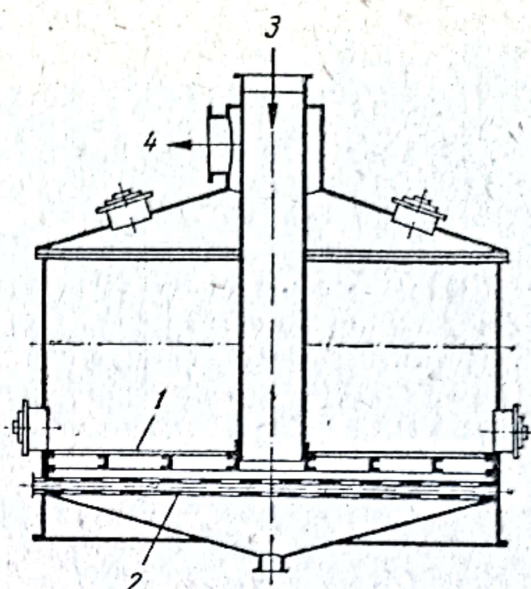
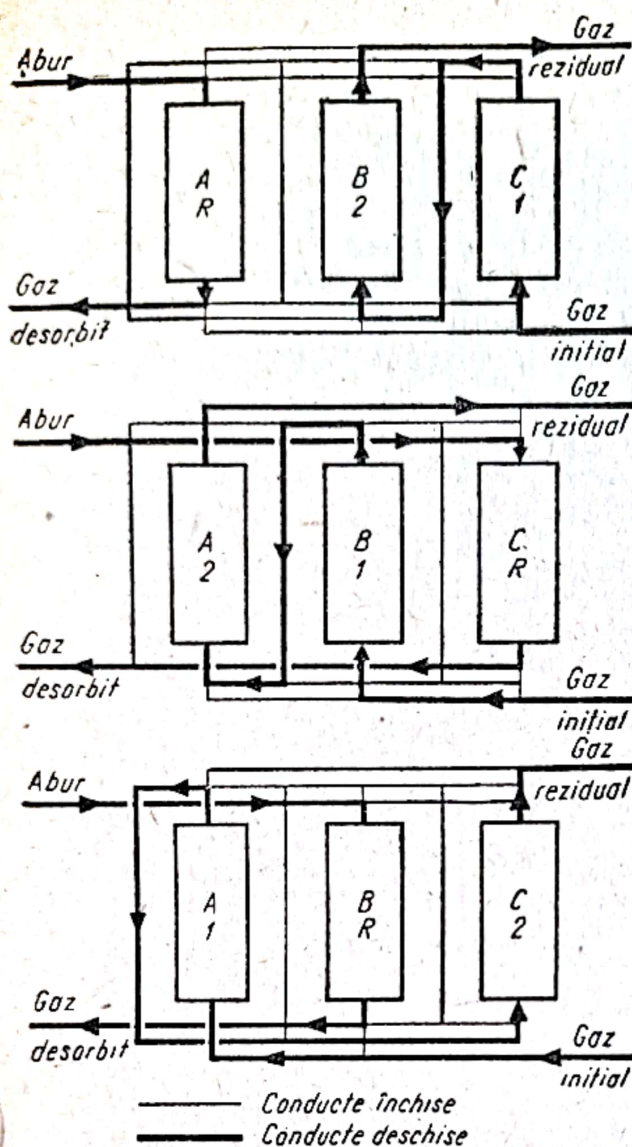


Fig. 29.9. Adsorber cu cărbune activ: 1 — grătar pentru susținerea stratului de adsorbant; 2 — țevă găurită pentru introducerea aburului (pentru desorbție) sau a aerului (pentru răcire); 3 — intrarea gazelor; 4 — ieșirea gazelor reziduale.

Fig. 29.8. Instalație de adsorbție cu trei adsorboare:

A, B, C — adsorbere; 1 — adsorber în adsorbție; 2 — adsorber de siguranță; R — adsorber în regenerare și răcire.

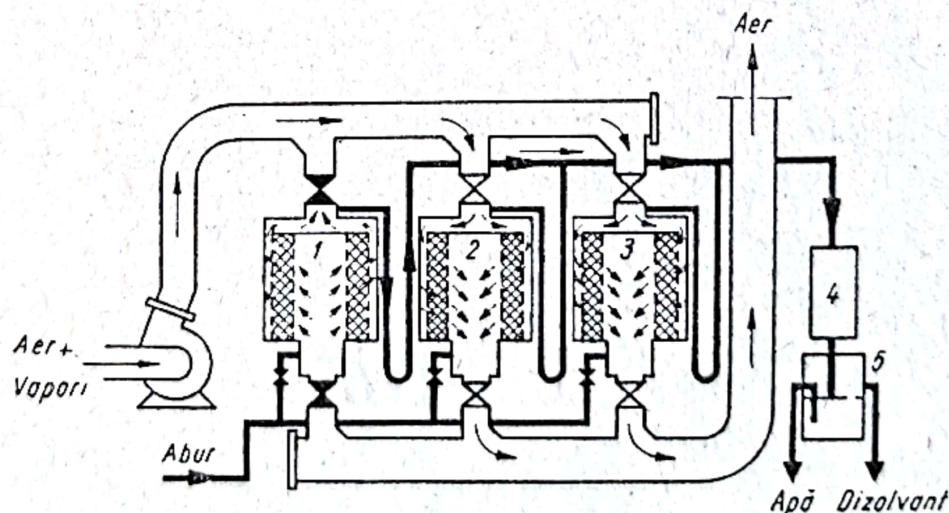


Fig. 29.10. Instalație de adsorbție pentru recuperarea dizolvanților cu trei adsorbere (în paralel), cu strat cilindric de cărbune activ: 1 — adsorber în regenerare; 2, 3 — adsorber în producție; 4 — condensator; 5 — recipient de separare.

29.5.3. Absorbția continuă

Instalațiile de adsorbție cu funcționare continuă sînt de două categorii.

29.5.3.1. Instalațiile continue funcționînd în regim staționar (permanent) sînt caracterizate prin circulația adsorbantului în contracurent cu faza gazoasă care conține adsorbitul.

O astfel de instalație cu gel de silice este reprezentată în fig. 29.11; instalația servește pentru uscarea aerului. Adsorbantul coboară prin adsorber în contracurent cu aerul umed, trece în desorberul încălzit, unde eliberează adsorbitul (desorbitul) care se condensează în condensatorul răcit cu apă și — după desorbție — este readus pneumatic, cu ajutorul unei părți din aerul purificat, în partea superioară a adsorberului.

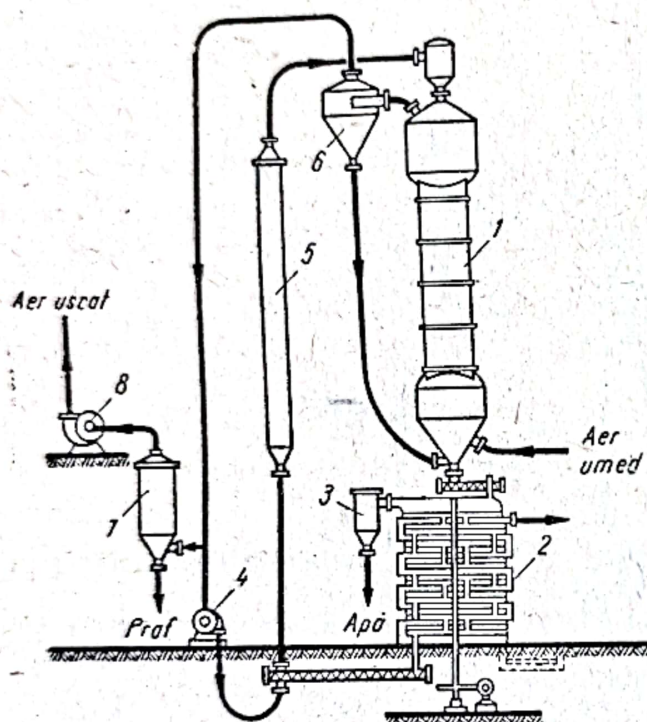


Fig. 29.11. Instalație de adsorbție continuă cu gel de silice (praf):

1 — adsorber; 2 — desorber; 3 — condensator; 4 — suflantă; 5 — răcitor; 6 — ciclon; 7 — separator de praf; 8 — exhaustor.

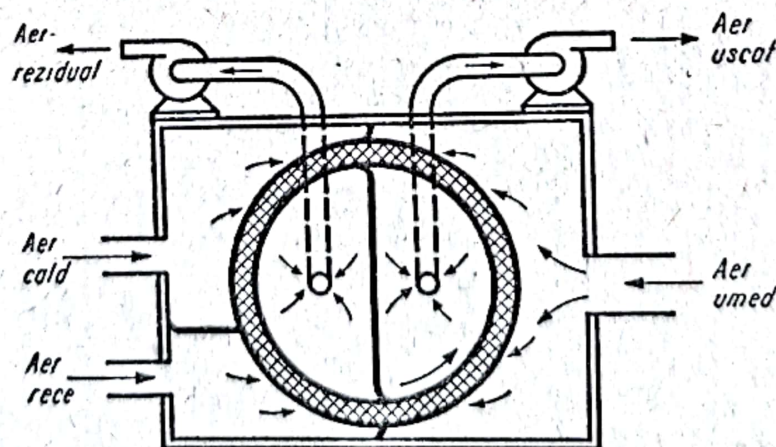


Fig. 29.12. Instalație continuă de uscare cu adsorber rotativ.

29.5.3.2. Instalații continue cu adsorbere rotative: construcția și funcționarea acestor aparate rezultă din schema arătată în fig. 29.12; adsorbantul se găsește în spațiul dintre doi cilindri orizontali, coaxiali, din tablă perforată, formînd un tambur care se rotește lent în interiorul unei camere în care intră și ies fluidele. Pereți cu închidere etanșă pe generatoarea tamburului pun stratul de cărbune în condițiile celor trei faze ale ciclului (adsorbție, desorbție, răcire).

O variantă constructivă a acestor adsorbere este instalația cu tambur celular, asemănătoare cu cea a filtrelor rotative celulare.

29.4. Hipersorbția

Hipersorbția este echivalentul rectificării în adsorbție; scopul hipersorbției este separarea unui amestec de gaze și vapori în componenți puri.

Principiul hipersorbției rezultă din examinarea funcționării unei instalații de hipersorbție (fig. 29.13). Instalația se compune dintr-o serie de adsorbere identice, care trec succesiv (permutare circulară) prin fazele ciclului de hipersorbție: răcirea adsorbantului; adsorbția, rectificarea, desorbția.

Se consideră că instalația servește pentru separarea etenei pure dintr-un amestec format din etenă, metan și hidrogen. Capacitatea de adsorbție a cărbunelui activ pentru acești componenți este: relativ mare pentru etenă, mică pentru metan și practic nulă pentru hidrogen. Într-o instalație obișnuită de adsorbție va rezulta, la desorbție, un amestec bogat în etenă, dar conținînd și metan în procente care variază după conținutul în etenă și metan al amestecului inițial.

Prin hipersorbție se ajunge la etenă pură.

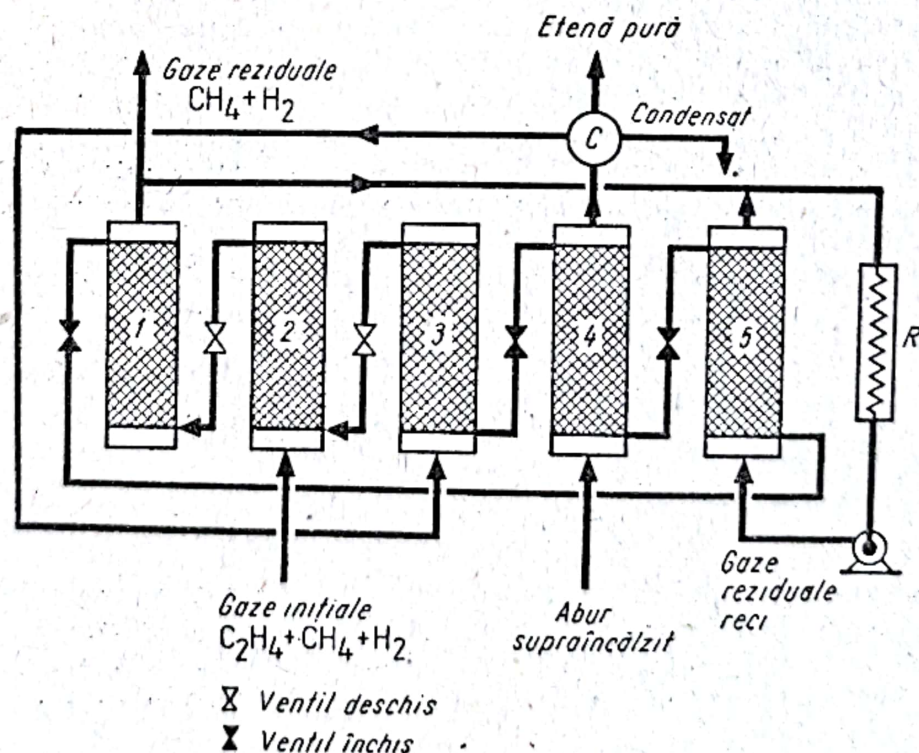


Fig. 29.13. Schema instalației de hipersorbție:
1, 2, 3, 4, 5 — adsorbere; R — răcitor; C — condensator.

29.5.4.1. Instalația pseudocontinuă din acest exemplu (fig. 29.13) este formată din cinci adsorbere care în momentul considerat în figură se găsesc în următoarele situații:

- adsorberul 5 este răcit, de exemplu, cu gazele reziduale ($\text{CH}_4 + \text{H}_2$) care ies din adsorberul precedent și care au trecut printr-un răcitor; gazele calde care ies din adsorber trec în conducta de evacuare a gazelor reziduale;
- adsorberul 1 este un adsorber de siguranță, care reține urmele de etenă scăpate din adsorberul 2 când adsorbantul se apropie de saturație;
- adsorberul 2 se găsește în adsorbție; în el se introduce amestecul inițial de gaze; adsorbantul din acest adsorber a adsorbit etenă, dar și cantități importante de metan;
- adsorberul 3, care în faza precedentă a fost în situația actuală a adsorberului 2, se găsește acum în faza de rectificare: se introduce etenă pură, care deslocuiește metanul adsorbit; acesta trece în adsorberul 2; după rectificare, adsorberul 3 conține — ca adsorbit — numai etenă (pură);
- adsorberul 4 este în desorbție; se introduce abur supraîncălzit care desorbe etena; rezultă un amestec de etenă cu abur, din care se separă etena prin condensarea aburului; o parte din etena pură rezultată este folosită la rectificare în adsorberul 3 (reflux).

Adsorberele sînt legate în serie și, de asemenea, pot fi puse în legătură cu conducta de gaze reziduale reci, conducta de amestec inițial, conducta de etenă pură, conducta de abur și, pe de altă parte, cu condensatorul și cu conducta de gaze reziduale. În figură sînt arătate numai legăturile necesare pentru înțelegerea procedeului.

29.5.4.2. Instalația continuă. În industria chimică, hipersorbția se folosește ca procedeu continuu, în regim staționar. Aparatul principal al unei instalații de hipersorbție continuă este coloana de hipersorbție în care circulă în sens descendent un strat mobil de adsorbant (cărbune activ); partea ascendentă a circuitului se realizează printr-un transportor pneumatic, cu gazele luate de o suflantă de la vârful coloanei. În fig. 29.14 se dă ca exemplu schema unei instalații de hipersorbție pentru separarea etenei dintr-un amestec de etenă (6%), metan, hidrogen și urme de alte gaze mai volatile decît etena.

În coloana de hipersorbție, adsorbantul trece prin patru secțiuni corespunzînd celor patru faze ale ciclului:

- a) secțiunea de răcire a adsorbantului se realizează la partea superioară a coloanei, cu un schimbător de căldură tubular: printre țevi circulă apa de răcire, iar prin țevi coboară cărbunele activ;
- b) secțiunea de adsorbție;
- c) secțiunea de rectificare cu etenă pură (o parte din etena care rezultă din secțiunea următoare);
- d) secțiunea de desorbție (de încălzire), realizată tot cu un schimbător de căldură; printre țevi circulă abur supraîncălzit, prin țevi coboară cărbunele activ.

Debitul adsorbantului este reglat printr-un dispozitiv mecanic format din două plăci orizontale prevăzute cu tuburi scurte; placa inferioară este mișcată alternativ la dreapta și la stînga. Cînd, în această mișcare, tuburile plăcilor coincid pe verticală, granulele adsorbantului trec în partea inferioară (fig. 29.15).

În punctele de introducere sau de evacuare a gazelor este montat un taler cu tuburi scurte (fig. 29.16), care are rolul de a dis tribui sau de a colecta

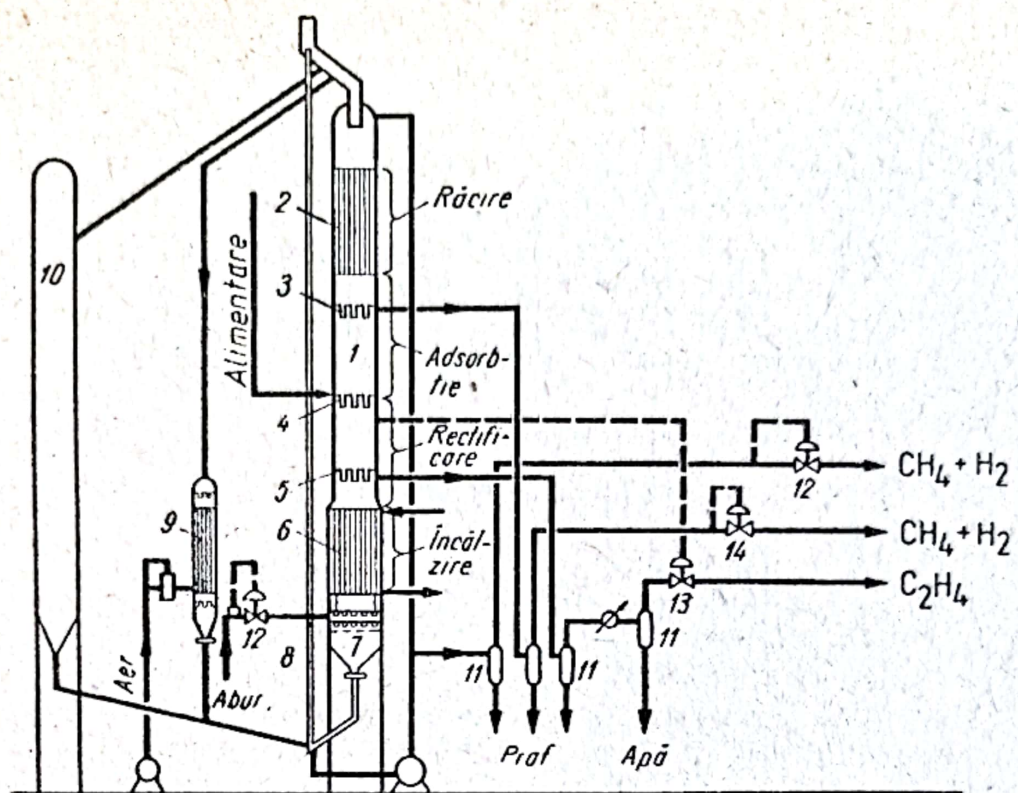


Fig. 29.14. Instalație de hipersorbție pentru separarea etenei pure:
 1 — coloană de hipersorbție; 2 — răcitor tubular; 3 — taler pentru evacuarea gazelor reziduale; 4 — taler de alimentare; 5 — taler pentru evacuarea etenei; 6 — încălzitor tubular; 7 — dozator pentru debitul de adsorbant; 8 — transportor pneumatic pentru recircularea adsorbantului; 9 — cuptor cu gaze de ardere; 10 — siloz de cărbune activ; 11 — cicloane; 12 — reglatoare de debit; 13 — regulator de temperatură; 14 — regulator de presiune.

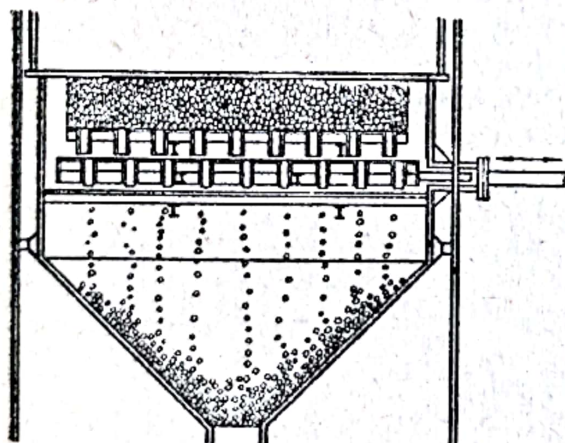


Fig. 29.15. Dispozitiv pentru reglarea debitului de adsorbant.

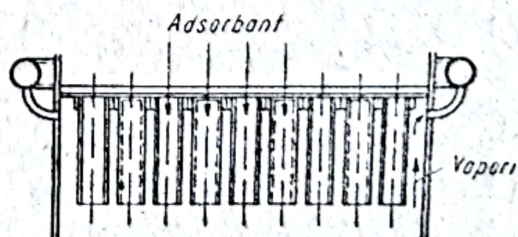
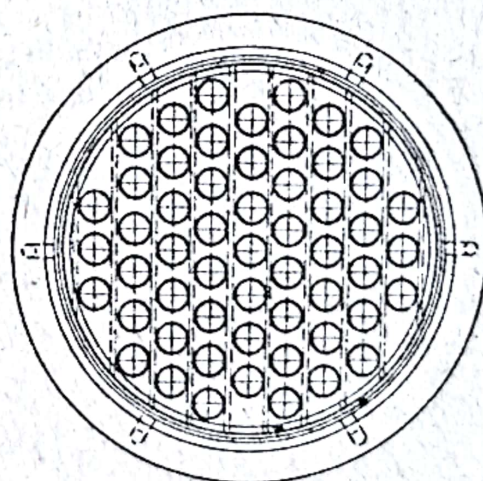


Fig. 29.16. Taler pentru introducerea sau evacuarea gazelor.

gazul, uniform, pe toată secțiunea coloanei. Tot în acest scop, introducerea și evacuarea gazelor se face prin mai multe puncte ale mantalei (printr-o conductă circulară de distribuție sau colectare).

Din circuitul cărbunelui activ, o fracțiune trece printr-un schimbător de căldură încălzit cu gaze de ardere, pentru reactivare a adsorbantului (arderea gumelor și a altor combinații fixe adsorbite).

Gazele care ies din coloană conțin praf de adsorbant, format prin frecarea granulelor în stratul mobil; praful este separat în coloane.

Instalațiile de hipersorbție fac posibilă și separarea mai multor componente (fracțiuni) dintr-un amestec multiplu, analog c coloanelor de rectificare din industria chimică.

29.5.5. Persorbția

Adsorbția pe site moleculare — *persorbția* — are caracteristici proprii care o diferențiază de adsorbția obișnuită pe adsorbanti, amorfii:

a) Selectivitatea adsorbției este mai mare, ca rezultat al deschiderilor uniforme ale porilor; nu sînt adsorbite decît moleculele cu dimensiunea critică apropiată de mărimea porilor; uneori dimensiunea critică depășește pe cea a porilor și atunci este necesar ca moleculele să posede o energie suplimentară de activare pentru a trece această barieră de potențial. Selectivitatea poate fi influențată defavorabil de prezența porozității secundare a liantului.

b) Capacitatea mare de adsorbție a sitelor moleculare, ca efect al volumului mare al cavităților din structura lor cristalină, combinat cu un factor de compactare (de ambalare) caracteristic desorbitului (de exemplu, moleculele polare au factor de compactare superior moleculelor nepolare). Capacitatea de adsorbție este mai puțin influențată de temperatură.

c) Căldura de adsorbție este de 2—3 ori mai mare la sitele moleculare.

d) La persorbție, transferul de masă are următoarele etape:

- transferul convectiv în masa fluidului;
- transferul difuzional în stratul limită pe suprafața exterioară a granulelor;
- transferul difuzional la macroporii liantului (în porozitatea secundară) pînă la suprafața externă a cristalelor;
- transferul difuzional zeolitic prin canalele și cavitățile cristalelor; lungimea zonei de adsorbție, și deci punctul de străpungere la persorbția dinamică, depinde mult de viteza de trecere a fluidului prin stratul de granule.

Persorbția pe site moleculare are numeroase aplicații de laborator și industriale:

— uscarea gazelor și lichidelor pînă la cîteva părți pe milion (p.p.m.) pe site de 3 Å și 4 Å; reținerea este de aproximativ 2% greut., numărul ciclurilor adsorbție-regenerare este de cîteva mii;

— reținerea unor impurități de dioxid de carbon, hidrogen sulfurat și mercaptani din hidrocarburi gazoase;

— purificarea argonului de oxigen și azot, pînă la 10 p.p.m.;

— separarea *n*-parafinelor (pînă la C₂₀) de izoparafine și naftene (cu site de 5 Å), în fază de vapori sau în fază lichidă; se obțin purități de 98% și randamente pînă la 95%;

- reținerea hidrocarburilor aromatice;
- catalizarea reacțiilor de cracare, polimerizare a olefinelor inferioare, hidrogenare selectivă ș.a., cu performanțe superioare catalizatorilor clasici, ca efecte ale proprietăților remarcabile ale sitelor moleculare (selectivitate, polaritatea cavităților structurale, care mărește reactivitatea, stabilitate termică);
- utilizări specifice în tehnica cromatografică.

BIBLIOGRAFIE

1. BRATU, EM. A., Adsorbția. În: *Manualul inginerului chimist*, vol. IV, Editura Tehnică București, 1954.
2. BRATZLER, K., Gasreinigung und — trennung durch Adsorption. In: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, I. Band, Urban und Schwarzenberg, München, 1951.
3. BROWN, G. G., *Unit Operations*, J. Wiley, New York, 1950.
4. HIESTER, N. K., VERMEULER, T., KLEIN, G., Adsorption and Ion Exchange. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, IV — Edition, McGraw-Hill, New York, 1963.
5. KASATKIN, A. G., *Procese și aparate principale în tehnologia chimică* (trad. din l. rusă), ed. a II-a, Editura Tehnică, București, 1963.
6. MANTELL, C. L., *Adsorption*, McGraw-Hill, New York, 1951.
7. *Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei. Procese și aparate în industria chimică*. Editura Tehnică, București, 1951.
8. POLIHRONIADE, AL., *Absorbția și adsorbția*, Editura Tehnică, București, 1967.
9. WORTHINGTON, Adsorption. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol.10 Butterworths, London, 1959.
10. SOKOLOV, V. A., Tarócesnikov, N. S., KELTEV, N. V., *Site moleculare*, Editura Tehnică, București, 1966.

Extracția lichid-lichid

30.1. Teoria extracției

30.1.1. Terminologie, principii, aplicații

Prin *extracție* se înțelege operația de separare bazată pe diferența de solubilitate a componentilor unui amestec în unul sau mai mulți solvenți.

Operația se numește *extracție solid-lichid* sau *elutriere* când amestecul este solid și *spălare* când componentul solubil (componentul care se separă) este o impuritate.

Operația se numește *extracție lichid-lichid* sau *extracție cu solvenți selectivi* sau *rafinare cu solvent selectiv* când amestecul inițial este o soluție de două sau mai multe lichide.

Când amestecul de componente este gazos, operația de extracție este echivalentă cu: *absorbția*, *spălarea gazelor* sau *chemosorbția* (v. cap. 26).

În acest capitol se tratează numai extracția lichid-lichid.

Principiul extracției lichid-lichid este redat prin schema:

$$\begin{array}{ccccccc} (A+B) & + & S & = & [(A-a) + b + s] & + & [a + (B-b) + (S-s)] \\ \text{Amestec} & & \text{Solvent} & & \text{Rafinat} & & \text{Extract} \\ \text{inițial} & & & & & & \end{array}$$

Un amestec omogen format din componentii A și B este pus în contact cu un solvent selectiv S în care A este cât mai puțin solubil și B cât mai solubil; după amestecare și sedimentare se formează două straturi: *rafinatul* care conține aproape întreaga cantitate de component A și mici cantități de component B și de solvent S și *extractul* format din cantități mici de component A și aproape întreaga cantitate de component B și de solvent S. După decantarea celor două straturi (nemiscibile) urmează recuperarea solventului (de obicei, prin distilare) cu rezultatul:

$$\begin{array}{ccccccc} (A+B) & = & [(A-a) + b] & + & [a + (B-b)] \\ \text{Amestec} & & \text{Frația bogată} & & \text{Frația bogată} \\ \text{inițial} & & \text{în A} & & \text{în B} \end{array}$$

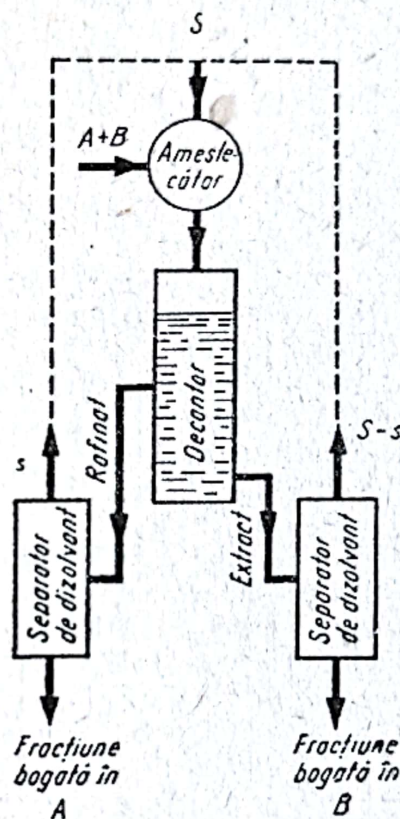
Solventul recuperat este readus la extracție.

Extracția lichid-lichid este o operație complexă, formată din patru faze elementare:

- amestecarea amestecului inițial cu solventul;
- sedimentarea (separarea rafinatului și extractului);
- decantarea (izolarea rafinatului și extractului);
- recuperarea solventului (din rafinat și din extract); după schița din

fig. 30. 1.

Fig. 30.1. Schița de principiu a extracției simple.



Componentul B , solubil atât în componentul A cât și în solventul S se repartizează între acești doi solvenți, după un *coeficient de distribuție* (de repartiziune sau de partiție) caracteristic pentru componentul B și pentru solvenții A și S .

Repartizarea componentului B în extract și în rafinat corespunde coeficientului de distribuție numai dacă amestecarea a atins echilibrul fazelor. Raportul dintre repartizarea efectivă (reală) și cea de echilibru (teoretică) este *eficiența extracției*.

Un amestecător și un decantor formează o *unitate de extracție*. Unitatea de extracție cu eficiența egală cu 1 (sau 100%) se numește *unitate ideală* sau *unitate teoretică de extracție*. O instalație de extracție este compusă din una sau mai multe unități de extracție; în coloanele de extracție, unitățile nu sînt distincte; de obicei, efectul lor se exprimă prin *numărul unităților teoretice de extracție*.

În comparație cu rectificarea, al cărui scop este tot separarea componentelor dintr-un amestec omogen de lichide, extracția prezintă avantaje economice, în următoarele cazuri:

- cînd componentul volatil este în concentrație mare;

- cînd la rectificare trebuie să se lucreze cu reflux mare;
- cînd componentul volatil este apa (cu căldură de vaporizare mare);
- cînd volatilitatea relativă a componentilor este apropiată de unitate;
- cînd temperatura la care s-ar face rectificarea este înaltă (greutăți de încălzire cu abur);
- cînd substanțele sînt termolabile.

În general, rectificarea se folosește pentru separarea componentilor înrudiți din punct de vedere chimic, iar extracția pentru separarea componentilor din categorii chimice diferite. Extracția dă rezultate bune la îndepărtarea urmelor unor componente care afectează proprietățile produsului; de exemplu, îndepărtarea impurităților rău mirositoare sau colorate.

Separarea prin extracție lichid-lichid are numeroase și importante aplicații, de exemplu:

- procedeul *Edeleanu* de separare a hidrocarburilor aromatice din benzine, prin extracție sub presiune și răcire, cu dioxid de sulf lichid;
- separarea butadienei cu soluții apoase de acetat de cupru amoniacal;
- separarea fenolului din gudronul de cocserie sau din apele reziduale prin extracție cu benzen;
- prepararea antibioticelor, de exemplu obținerea și concentrarea penicilinei, cu acetat de amil, cloroform sau ciclohexanonă;
- recuperarea, concentrarea și purificarea substanțelor organice din soluții apoase; de exemplu, concentrarea acidului acetic din apele pirolignoase (cu 10% acid acetic) prin extracție cu acetat de etil sau cu eter izopropilic;
- rafinarea uleiurilor minerale, cerurilor, uleiurilor vegetale; de exemplu, rafinarea uleiurilor minerale cu furfural, fenol sau propan lichid și rafinarea uleiurilor vegetale cu propan lichid;
- îndepărtarea mercaptanilor din produsele petroliere cu soluție de sodă caustică sau cu dioxid de sulf lichid;
- îndepărtarea componentilor antidetonanți din combustibili lichizi, cu furfural, dioxid de sulf lichid, anilină, acid acetic;
- tratarea uleiurilor vegetale pentru separarea componentelor sicativi (nesaturați) cu furfural sau cu nitroetan;
- separarea unor fracțiuni de acizi grași cu propan lichid, furfural sau metanol;
- îndepărtarea cerurilor din uleiurile de ungere cu cetone sau cu propan lichid;
- îndepărtarea inhibitorilor de polimerizare din butadienă și stiren cu soluție de hidroxid de sodiu;
- purificarea și decolorarea soluțiilor concentrate de glicerină, cu xilen;
- obținerea și concentrarea vitaminelor prin extracție cu hidrocarburi sau cu hidrocarburi clorurate;
- separarea unor săruri anorganice; de exemplu, săruri de uraniu;
- obținerea zirconului, hafniului și niobiului.

30.1.2. Echilibre în sisteme ternare lichide

Deși există sisteme cu patru sau mai mulți componente, marea majoritate a teoriei și practicii extracției se referă la sisteme ternare.

30.1.2.1. Constanta de distribuție. Constanta de distribuție se definește ca raportul K_B dintre concentrațiile unei substanțe B în doi solvenți nemiscibili A și S .

Concentrațiile pot fi exprimate în grame pe litru, în moli pe litru, în procent de masă sau fracție molară.

Pentru extracție interesează repartizarea componentului B în rafinat și în extract. Se obișnuiește să se exprime fracțiile molare în rafinat prin x și fracțiile molare în extract prin y . Când solvenții A și S sînt complet nemiscibili între ei:

$$K_B = \frac{y_B}{x_B} \quad (30.1)$$

unde x_B și y_B sînt fracții molare ale componentului B în rafinat și în extract.

Constanta K_B nu depinde de concentrație, pentru soluții diluate, pentru solvenți nemiscibili, cînd substanța B nu se disociază, nu se asociază și cînd nu se petrec reacții chimice între componentii sistemului.

30.1.2.2. Selectivitatea. Cu notațiile de mai sus, aplicate la componentii A și B , un solvent S este selectiv pentru componentul A , cînd:

$$\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B} \text{ sau } \frac{y_A}{x_A} > \frac{y_B}{x_B} \text{ sau } K_A > K_B$$

și este selectiv pentru componentul B , cînd:

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A} \text{ sau } \frac{y_B}{x_B} > \frac{y_A}{x_A} \text{ sau } K_B > K_A$$

unde, $K_A = y_A/x_A$ și $K_B = y_B/x_B$ sînt "constantele de distribuție ale componentilor A și B , în extract și în rafinat.

Raportul $\beta = K_B/K_A$ se numește selectivitate și este analogul volatilității relative de la rectificare. Selectivitatea exprimă ușurința de separare a componentului A și B prin extracție cu solventul S .

Relațiile precedente arată că valoarea selectivității este independentă de modul de exprimare a concentrațiilor, cu condiția ca același mod de exprimare să fie folosit pentru ambii componente A și B . De exemplu, se pot exprima concentrațiile prin raportul molar al componentilor A și B , prin fracții molare sau prin procente de masă, cu sau fără considerarea solventului S .

30.1.2.3. Sisteme ternare. Dacă cei trei componente sînt miscibili în orice proporție, sistemul ternar are o singură fază pentru orice compoziție.

Dacă condiția de miscibilitate totală nu este îndeplinită, sistemul ternar poate avea una, două sau trei faze (v. 30.1.2.5) distincte, stratificate în ordinea densităților.

Studiul echilibrelor sistemelor ternare în cercetarea proceselor de extracție se face analitic (matematic) sau grafic. Studiul grafic este cel uzual. Dintre numeroasele reprezentări grafice vor fi expuse, în continuare, cele mai importante.

30.1.2.4. Graficul ternar. Dintre reprezentările grafice utilizate în extracție, cea mai răspîdită este cea care folosește triunghiul lui *Gibbs*. Proprietățile generale ale graficului ternar au fost arătate în vol. I, 2.6.2.2.

Pentru un sistem ternar în care componenții sînt miscibili în orice proporție întreg cîmpul triunghiului (toate amestecurile posibile între cei trei componenți ai sistemului) corespunde fazei unice omogene, sub care se prezintă sistemul.

Cazul cel mai frecvent în studiul și aplicațiile extracției este sistemul ternar, în care doi din cei trei componenți nu sînt miscibili între ei în orice proporție. În sistemul ternar reprezentat în graficul din fig. 30.2, lichidul B este miscibil în orice proporție atît cu lichidul A cît și cu lichidul C ; lichidele A și C sînt numai parțial miscibile între ele. Latura AC a triunghiului reprezintă sistemul binar al componenților A și C . Lichidul C este solubil în A pînă la o concentrație corespunzătoare punctului r_x care reprezintă concentrația de saturație a lichidului C în A ; lichidul A este solubil în C pînă la o concentrație corespunzătoare punctului e_y , reprezentînd concentrația de saturație a lichidului A în C . Un amestec binar reprezentat printr-un punct între A și r_x (unde lichidul A este nesaturat în C) sau între C și e_y (unde lichidul C este nesaturat în A) este omogen, adică este constituit dintr-o singură fază. Un amestec M , format din componenții A și C , reprezentat printr-un punct m situat între r_x și e_y (avînd compoziția $\overline{Am}$ % component C și $\overline{Cm}$ % component A , care depășește solubilitățile reciproce ale componenților) se va separa în două faze (două straturi) ale căror compoziții corespund concentrațiilor de saturație reprezentate prin punctele r_x și e_y . Așa cum rezultă din proprietățile graficului ternar, raportul dintre cantitățile R_x și E_y ale celor două faze este:

$$\frac{R_x}{E_y} = \frac{\overline{me_y}}{\overline{mr_x}} \quad (30.2)$$

iar cantitățile celor două faze rezultă din relațiile:

$$R_x = M \frac{\overline{me_y}}{\overline{mr_x}} \quad (30.3)$$

$$E_y = M \frac{\overline{mr_x}}{\overline{me_y}} \quad (30.4)$$

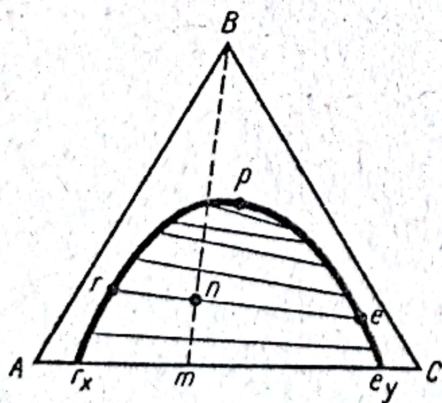


Fig. 30.2. Graficul ternar pentru un sistem ternar cu doi componenți nemiscibili.

în care segmentul $\overline{r_x e_y}$ reprezintă, la scara graficului, cantitatea amestecului M , adică suma cantităților de lichide amestecate:

$$M = A + C = R_x + E_y \quad (30.3)$$

Dacă în amestecul binar M se adaugă component B (miscibil cu A și cu C), punctele care reprezintă amestecul ternar rezultat se găsesc pe dreapta mB . Cu cantități nu prea mari de B se formează amestecuri ternare eterogene, care se separă în două straturi; de exemplu, pentru un amestec reprezentat prin punctul n se formează straturile reprezentate prin punctele r și e . Punctele r , n , e sînt coliniare. Raportul dintre cantitățile R și E ale straturilor r și e este:

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ne}}{\overline{nr}} \quad (30.6)$$

Măbind proporția de component B , punctul n se deplasează pe dreapta mB , iar punctele r și e generează cîte o curbă care se racordează într-un punct p , numit *punct critic*, cu o poziție oarecare (de obicei diferită de cea a punctului maxim). Punctele r și e , corespunzătoare celor două faze lichide în echilibru, se numesc *puncte conjugate*, iar linia re , care le unește, se numește *conodă* sau *linie de legătură*; liniile de legătură nu sînt paralele între ele. Curba $r_x p e_y$ este *curba binodală* sau *izoterma de saturație*.

Curba binodală separă domeniul omogen, în care sistemul ternar are o singură fază, de domeniul eterogen (în interiorul curbei), în care sistemul ternar are două faze lichide nemiscibile.

Pentru ca un sistem ternar de tipul celui analizat mai sus (cu doi componenți nemiscibili) să fie bine definit trebuie să se cunoască curba binodală și cîteva linii de legătură. Atît curba binodală cît și liniile de legătură se determină experimental.

30.1.2.5. Tipuri de sisteme ternare. După miscibilitatea sau nemiscibilitatea reciprocă a celor trei lichide există următoarele posibilități care fixează și tipul sistemului ternar.

a) Miscibilitate în orice proporție a celor trei lichide: în graficul ternar întreg, cîmpul triunghiului corespunde amestecului omogen.

b) Miscibilitate în orice proporție a unui lichid (de exemplu B) cu celelalte două (A și C) și miscibilitate parțială între A și C . În graficul ternar se formează un singur cîmp de eterogenitate, limitat de curba binodală și sprijinit pe latura AC a triunghiului (fig. 30.2).

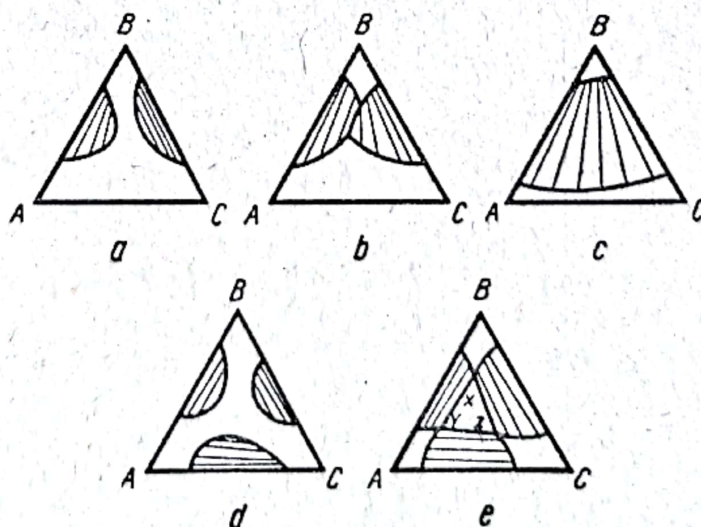


Fig. 30.3. Tipuri de sisteme ternare.

c) Miscibilitate în orice proporție între două lichide (de exemplu, A și C) și miscibilitate parțială a celui alt (B) cu A și C. Se formează două câmpuri de eterogenitate (fig. 30.3 a), sprijinite pe două laturi (BA și BC) ale triunghiului. Uneori, cele două câmpuri de eterogenitate se întrepătrund (fig. 30.3 b și c).

d) Miscibilitate parțială între cele trei lichide. Se formează trei câmpuri de eterogenitate (fig. 30. d), sprijinite pe cele trei laturi ale triunghiului. Uneori, două sau toate trei câmpurile de eterogenitate se întrepătrund.

În acest din urmă caz, un amestec global, reprezentat printr-un punct înăuntrul câmpurilor de eterogenitate se separă în două straturi nemiscibile, după echilibrul corespunzător liniei de legătură care trece prin punctul ce reprezintă amestecul global. Un amestec global reprezentat printr-un punct situat înăuntrul triunghiului xyz (format la intersecția, două câte două, a celor trei curbe binodale) se separă în trei straturi nemiscibile, cu compozițiile definite de punctele x, y, z , indiferent de compoziția amestecului global (numai cantitățile relative ale acestor trei amestecuri diferă în funcție de compoziția amestecului global).

30.1.2.6. Interpolarea liniilor de legătură. Pentru fiecare amestec global M sau pentru fiecare pereche de amestecuri R și E în echilibru există o linie de legătură bine definită, la o temperatură dată. În studiul echilibrului și în calculele referitoare la extracție este necesar să se determine linia de legătură co-

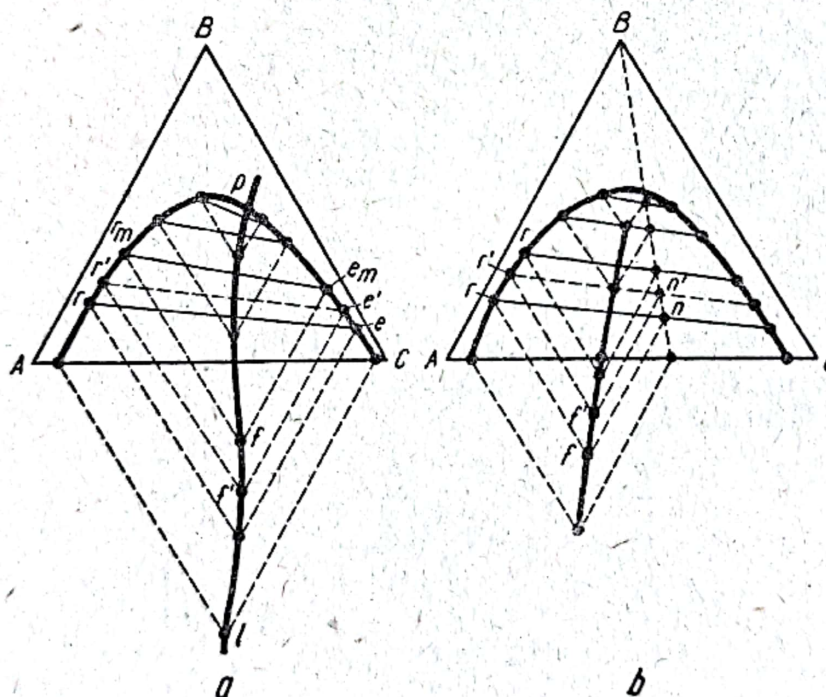


Fig. 30.4. Interpolarea liniilor de legătură:

a — când se dă unul din straturile în echilibru (punctul r_m sau e_m);
b — când se dă amestecul global (punctul n').

respunzătoare unui amestec M (sau R și E) dat. Această determinare se poate face experimental sau, când se cunosc alte câteva linii de legătură ale sistemului, prin interpolare grafică.

a) *Determinarea grafică a liniei de legătură corespunzătoare unui amestec R sau E dat.* Din punctele conjugate cunoscute (prin liniile de legătură date

pentru definirea sistemului) se duc paralele (fig. 30.4 a) la laturile triunghiului (din punctele e la latura AB și din punctele r la latura BC). Locul geometric al punctelor f de intersecție între dreptele duse din capetele aceleiași linii de legătură este curba ajutătoare pl . Presupunând că se cere linia de legătură care trece prin punctul r_m , se duce prin punctul r_m paralela la latura BC și din punctul de intersecție f al acestei paralele cu curba ajutătoare pl , paralela la latura AB ; la intersecția acestei paralele cu curba binodală se găsește punctul e_m , conjugat cu r_m ; dreapta care unește r_m cu e_m este conoda căutată.

Se pot imagina și alte construcții grafice pentru rezolvarea problemei. Principiul este găsirea unei curbe ajutătoare rezultată dintr-o construcție geometrică aplicată la punctele cunoscute r și e și apoi aplicarea aceleiași construcții pentru găsirea punctului r_m sau e_m cu ajutorul punctului dat e_m sau r_m și al curbei ajutătoare.

b) *Interpolarea grafică pentru determinarea liniei de legătură corespunzătoare unui amestec global dat.* Se aplică metoda precedentă, cu deosebirea că, în locul punctelor e sau r pe curba binodală, se folosesc punctele n de intersecție între liniile de legătură și o linie (de exemplu, Bn') care trece prin punctul n' reprezentativ al amestecului dat (30.4 b).

30.1.2.7. Influența temperaturii. Solubilitățile reciproce ale lichidelor variază cu temperatura; lichidele nemiscibile sau parțial miscibile pot deveni miscibile în orice proporție, schimbînd tipul amestecului ternar, cînd temperatura crește. Se cunosc și schimbări în sens contrar. Nu există metode generale

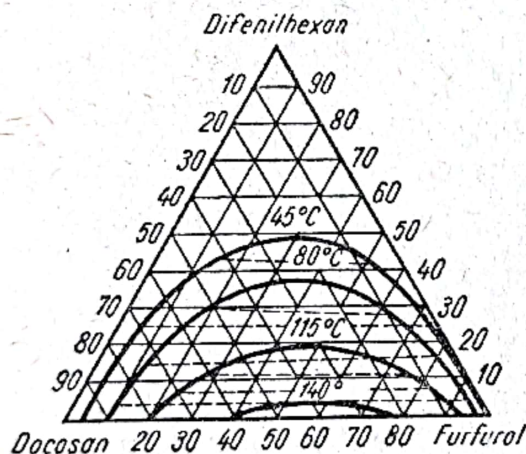


Fig. 30.5. Influența temperaturii asupra sistemului docosan-difenilhexan-furfurol.

pentru prevederea sensului de variație a miscibilității în funcție de temperatură; în toate cazurile trebuie să se recurgă la determinări experimentale. În graficul din fig. 30.5 se dă un exemplu (sistemul docosan-difenil-hexan-furfurol) de variație a curbei binodale și a liniilor de legătură, în sensul obișnuit al micșorării domeniului de eterogenitate cu creșterea temperaturii.

30.1.2.8. Alte metode de reprezentare grafică. Pe lângă graficul ternar, numeroase alte metode de reprezentare grafică sînt folosite în extracție. Cîteva din aceste metode sînt expuse mai jos.

a) *Diagrama de echilibru.* Coordonatele acestei diagrame reprezintă concentrațiile componentului B (solubil în ceilalți doi componenți), în extract

(ordonata, y) și în rafinat (abscisa, x). Concentrațiile pot fi exprimate în fracții molare, în procente molare sau în procente de masă (fig. 30.6).

Curba de echilibru, în această diagramă, începe în originea axelor de coordonate și se termină pe diagonala diagramei, într-un punct care corespunde punctului critic p din graficul ternar, unde extractul și rafinatul au aceeași compoziție.

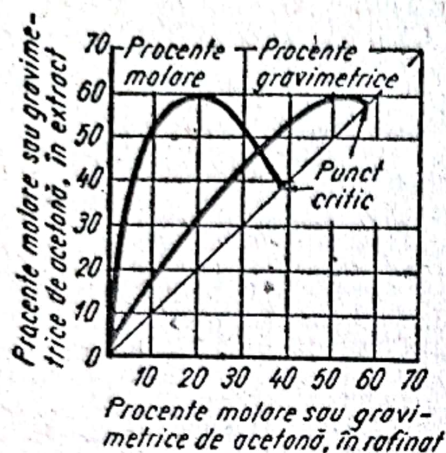


Fig. 30.6. Diagramă de echilibru pentru sistemul:
apă (A) — acetonă (B) — triclor-
etan (C).

Curba de echilibru se construiește cu ajutorul graficului ternar; fiecare punct al curbei are coordonatele corespunzătoare concentrațiilor în B ale extractului și raportului de la capetele liniilor de legătură.

Pentru unele sisteme, curba de echilibru, cu coordonatele în procente de masă, corespunde ecuației:

$$y = \frac{ax}{100 + bx} \quad (30.7)$$

unde a și b sînt constante specifice sistemului.

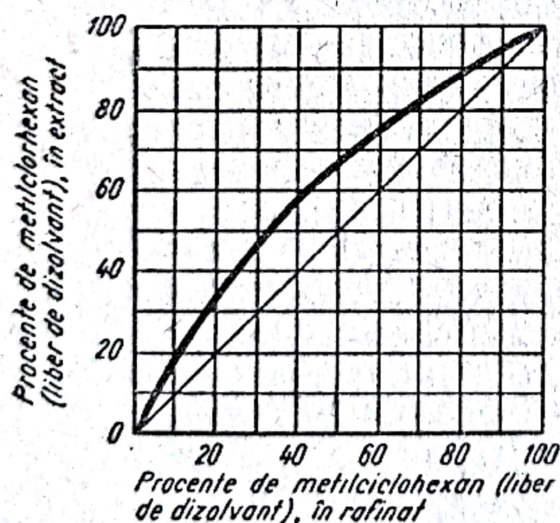


Fig. 30.7. Diagrama de selectivitate pentru sistemul:
 n -heptan (A) metilciclohexan (B)
— anilină (C).

b) *Diagrama de selectivitate.* Dacă concentrațiile componentului B se raportează ca fracție molară, procent molar sau procent de masă numai la componenții A și B ai amestecului ternar, diagrama precedentă (de echilibru) devine diagrama de selectivitate (fig. 30.7) care reprezintă relația dintre con-

concentrațiile componentului B în extractul și rafinatul libere de solvent (se desconsideră componentul S) al sistemului.

Curba de selectivitate este echivalentă curbei de echilibru lichid-vapori pentru sistemele binare. Sînt exemple cînd, din cauza inversării selectivității la o anumită concentrație, curba de selectivitate intersectează diagonală. Amestecurile care au această proprietate se numesc *amestecuri solutropice*. Fenomenul este analog azeotropismului de la echilibrul lichid-vapori. Amestecurile solutropice nu sînt, în mod necesar, și azeotropice.

Cînd selectivitatea β este independentă de concentrație, curba de selectivitate este dată de ecuația lui Dryden:

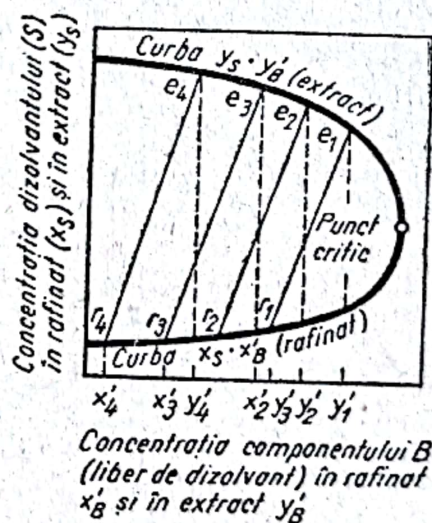
$$y' = \frac{\beta x'}{1 + (\beta - 1)x'} \quad (30.8)$$

analoagă ecuației lui Fenske (27.16). Variabilele y' și x' sînt coordonatele diagramei de selectivitate.

c) *Diagrama S, B*. Această diagramă (*Janecke*) este analoagă diagramei lui Ponchon (v. 27.4.2.1. b) de la rectificare. Diagrama (fig. 30.8) reprezintă echilibrul fazelor unui sistem ternar lichid de tipul arătat în graficul ternar din fig. 30.2 prin două curbe:

— curba rafinatului care indică relația dintre concentrația x_s a solventului S în rafinat (ordonata) în funcție de concentrația x'_B a componentului solubil B în rafinat (scutit liber de S);

Fig. 30.8. Diagrama S, B .



— curba extractului care indică relația dintre concentrația y_s din extract în funcție de concentrația y'_B în extract.

Correspondența dintre fazele conjugate (în echilibru), reprezentate în diagramă prin curbe separate, este indicată prin linii de legătură (conode), ca în graficul ternar.

1) Concentrațiile notate cu ' (prim), de exemplu x'_B sînt concentrații raportate la amestecul fără solvent (libere de solvent).

d) *Diagrame rectilinii.* Și în extracție se caută moduri de reprezentare prin linii drepte ușor de trasat când se cunosc două puncte. Printre reprezentările rectilinii propuse pentru echilibrul sistemelor ternare lichide sînt:

- diagrama în coordonate: $\lg \frac{100-S_E}{S_E}$, $\lg \frac{100-A_R}{A_R}$;
- diagrama în coordonate: $\lg \frac{B_E}{S_E}$, $\lg \frac{B_R}{A_R}$;
- diagrama în coordonate: $\lg B_E$, $\lg B_R$.

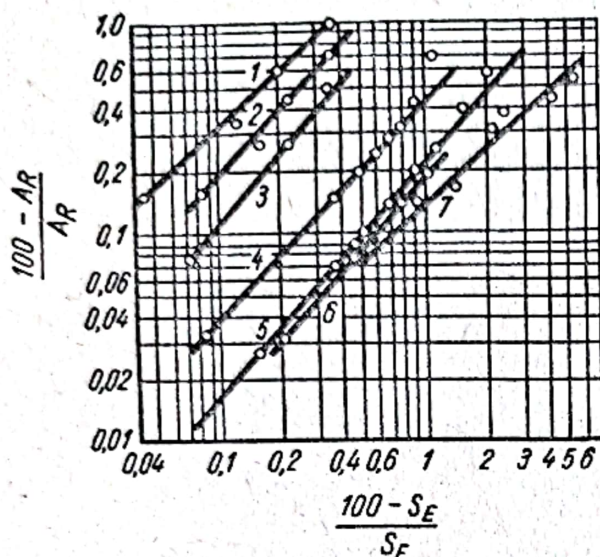


Fig. 30.9. Diagrama în coordonate:

$$\lg \frac{100-S_E}{S_E}, \quad \lg \frac{100-A_R}{A_R}$$

- 1: apă (A) — etanol (B) — alcool amilic (S);
- 2: apă (A) — acetonă (B) — metil-izobutil-cetonă (S);
- 3: apă (A) — acetonă (B) — monoclorbenzen (S);
- 4: apă (A) — acid acetic (B) — fenchinonă (S);
- 5: apă (A) — acetonă (B) — dibutil-eter (S);
- 6: apă (A) — acid acetic (B) — acetat de octil (S);
- 7: apă (A) — acid acetic (B) — dibutil-eter (S).

Notațiile A, B, S reprezintă procente molare ale componentilor respectivi, în fazele arătate prin indicii E (extract) și R (rafinat). Componentul S este solventul selectiv pentru B.

În fig. 30.9 este dată prima dintre aceste diagrame, cu liniile pentru cîteva sisteme ternare.

30.2. Procedee generale de extracție

După modul de punere în contact a lichidelor, se deosebesc următoarele procedee generale de extracție lichid-lichid:

1. extracția simplă, cu un singur contact;
2. extracția simplă, cu contact multiplu;
3. extracția cu contact multiplu, în contracurent;
4. extracția în contracurent, cu reflux;
5. extracția continuă (diferențială), în contracurent.

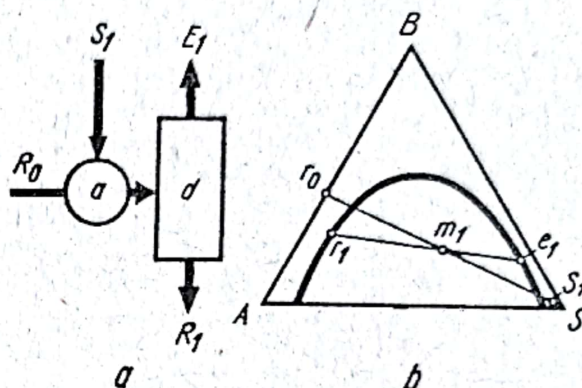
30.2.1. Extracția simplă, cu un singur contact

Lichidul inițial R_0 , format din componentii A și B, este adus în contact — prin agitare intensă — cu solventul S, în agitatorul a (fig. 30.10 a). După agitare, lichidul este lăsat să sedimenteze, în același aparat, sau este trecut

într-un decantor d , unde cele două straturi — rafinatul și extractul — se separă după densitățile lor. În instalații anexe, solventul din extract și din rafinat este recuperat, prin distilare, după schema din fig. 30.1. Procedul este — de obicei — discontinuu, dar se poate aplica și ca procedeu continuu, în regim staționar. Deși, cu o bună agitare a lichidelor, eficacitatea extracției este apropiată de cea a unei unități teoretice, separarea este relativ slabă sau necesită cantități mari de solvent, care — în acest procedeu — este folosit în mod nerațional. Extracția cu un singur contact corespunde distilării simple.

Fig. 30.10. Schema extracției simple cu un singur contact:

a — schema de principiu a procedurii;
 b — reprezentarea în graficul ternar.



30.2.1.1. Reprezentarea în graficul ternar (fig. 30.10 b). Se fixează pe latura AB , punctul r_0 corespunzător compoziției amestecului inițial R_0 ; solventul este reprezentat în vârful S al triunghiului (dacă este pur) sau de un punct s_1 în apropierea vârfului dacă, fiind recuperat de la o operație anterioară, solventul conține și componente A și B .

Se unesc printr-o dreaptă punctele r_0 și s_1 .

Se fixează, pe dreapta r_0s_1 , punctul m_1 care reprezintă amestecul global M . Locul punctului m_1 pe dreapta r_0s_1 , rezultă din relațiile între segmentele $\overline{r_0m_1}$ și $\overline{s_1m_1}$ și cantitățile R_0 și S_1 ale celor două lichide amestecate:

$$\frac{\overline{r_0m_1}}{\overline{s_1m_1}} = \frac{S_1}{R_0} \quad (30.9)$$

și, pentru că lungimea $\overline{r_0s_1}$ este proporțională cu cantitatea $(R_0 + S_1)$, rezultă:

$$\overline{r_0m_1} = \overline{r_0s_1} \frac{S_1}{R_0 + S_1} \quad \text{și} \quad \overline{s_1m_1} = \overline{r_0s_1} \frac{R_0}{R_0 + S_1} \quad (30.10)$$

Se trasează (interpolînd între liniile de legătură care definesc sistemul (v. 30.1.2.4) linia de legătură care trece prin punctul m_1 . Intersecțiile r_1 și e_1 ale acestei linii de legătură cu curba binodală reprezintă compoziția rafinatului și extractului. Cantitățile R_1 și E_1 de extract și de rafinat rezultă dintr-un bilanț de materiale:

$$R_0 + S_1 = R_1 + E_1 \quad (30.11)$$

și din relația:

$$\frac{\overline{r_1m_1}}{\overline{e_1m_1}} = \frac{E_1}{R_1} \quad (30.12)$$

sau

$$E_1 = (E_1 + R_1) \frac{\overline{r_1 m_1}}{\overline{r_1 e_1}} = (R_0 + S_1) \frac{\overline{r_1 m_1}}{\overline{r_1 e_1}} \quad (30.13)$$

$$R_1 = (E_1 + R_1) \frac{\overline{e_1 m_1}}{\overline{r_1 e_1}} = (R_0 + S_1) \frac{\overline{e_1 m_1}}{\overline{r_1 e_1}} \quad (30.14)$$

30.2.2. Extracția simplă cu contact multiplu

În procedeul precedent este nevoie de un consum mare de solvent pentru o separare mai înaintată a componentilor din amestecul inițial. Dacă operația se repetă de mai multe ori (contact multiplu după schița din fig.30.11, a), adăugînd solventul în mai multe porțiuni, se obține o separare mai înaintată, cu aceeași cantitate (totală) de solvent. După fiecare adăugare de solvent se face agitarea celor două lichide, sedimentarea și decantarea lor; în rafinatul rămas se adaugă apoi o nouă porțiune de solvent. Fiecare serie de opera-

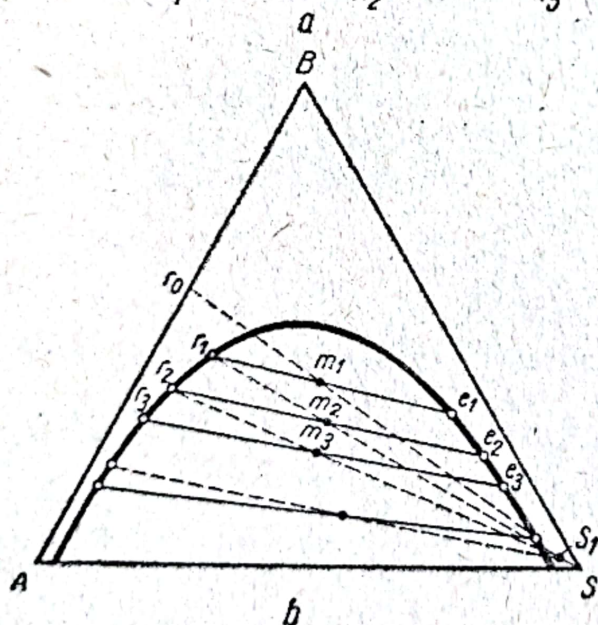
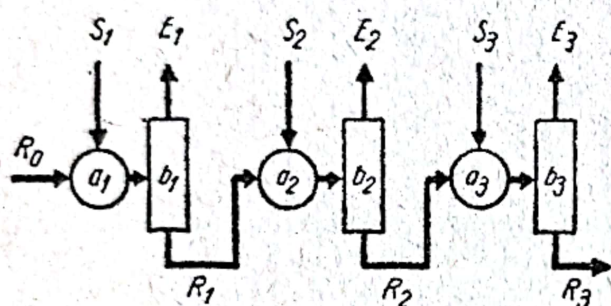


Fig. 30.11. Extracția simplă cu contact multiplu:

a — schița de principiu a procedurii;
b — reprezentarea în graficul ternar.

ții (adăugare de solvent, agitare, sedimentare și decantare) corespunde unei unități (contact) de extracție. Cu cît numărul unităților de extracție este mai mare, cu atît separarea componentilor din amestecul inițial este mai înaintată, dar randamentul separării scade. Porțiunile de solvent introduse pot fi egale sau diferite; soluția optimă se găsește prin încercări experimentale sau prin calcul grafic.

Procedeul poate fi realizat în șarje (intermitent) sau continuu. Când se lucrează în șarje, o singură unitate de extracție (formată dintr-un amestecător și un decantor), folosită succesiv, poate înlocui cele n unități din schița 30.11 a.

30.2.2.1. Reprezentarea și calculul cu ajutorul graficului ternar. Cunos-cînd: a) cantitatea și compoziția amestecului inițial, b) compoziția și cantitatea solventului folosită în fiecare unitate și c) conținutul maxim de component B rămas în rafinatul final, se cere să se calculeze: 1) numărul de unități de extracție (porțiuni de solvent), 2) cantitatea și compoziția rafinatului final și 3) cantitatea și compoziția extractului final.

Se lucrează în modul următor:

a) Se construiește graficul ternar cu curba binodală și cu liniile de legătură cunoscute.

b) Se fixează punctele r_0 și s_1 care reprezintă amestecul inițial și solventul.

c) Se fixează pe dreapta r_0s_1 punctul m_1 , reprezentativ al amestecului global, M_1 , dintre lichidul inițial R_0 și solventul S_1 , adăugat în prima unitate de extracție. Locul punctului m_1 se determină cu relația:

$$\frac{\overline{r_0m_1}}{\overline{s_1m_1}} = \frac{S_1}{R_0} \quad (30.15)$$

d) Se duce, prin interpolare (v. 30.1.2.6), linia de legătură r_1e_1 , care trece prin punctul m_1 . Punctele r_1 și e_1 arată compozițiile rafinatului și extractului din prima unitate. Raportul dintre cantitatea R_1 de rafinat și cantitatea E_1 de extract din prima unitate se găsește grafic cu relația:

$$\frac{R_1}{E_1} = \frac{\overline{e_1m_1}}{\overline{r_1m_1}} \quad (30.16)$$

e) Se unește punctul r_1 cu s_2 . Punctul s_2 reprezintă compoziția solventului adăugat în a doua unitate de extracție. De obicei s_2 coincide cu s_1 . Pe dreapta r_1s_2 se fixează punctul m_2 , reprezentativ al amestecului global M_2 , format din rafinatul R_1 , rezultat de la prima unitate de extracție, amestecat cu cantitatea S_2 de solvent. Locul punctului m_2 rezultă din relația:

$$\frac{\overline{r_1m_2}}{\overline{s_2m_2}} = \frac{S_2}{R_1} \quad (30.17)$$

f) Se repetă operațiile d) și c) asupra punctului m_2 , obținîndu-se compozițiile și cantitățile de rafinat R_2 și de extract E_2 rezultate din a doua unitate de extracție.

g) Se repetă apoi operațiile e) și f), obținînd punctele $m_3, m_4, \dots$, rafinatele cu compozițiile $r_3, r_4, \dots$ și cantitățile $R_3, R_4, \dots$ și extractele cu compozițiile $e_3, e_4, \dots$ și cantitățile $E_3, E_4, \dots$. Repetarea operațiilor e) și f) se continuă pînă cînd ultimul rafinat atinge sau depășește compoziția cerută a rafinatului final.

h) Numărul unităților necesare pentru executarea operației în condițiile date corespunde indicelui ultimului rafinat. Cantitatea totală de solvent folosit este suma $S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$ a cantităților de solvent folosite în cele n unități de extracție.

30.2.3. Extracția cu contact multiplu, în contracurent

Acest procedeu, aplicînd principiul contracurentului, folosește încă mai rațional solventul, micșorîndu-i consumul sau îmbunătățind randamentul separării.

Amestecul lichid inițial de separat este introdus în prima unitate de extracție, iar solventul proaspăt în ultima unitate. Rafinatele trec succesiv de

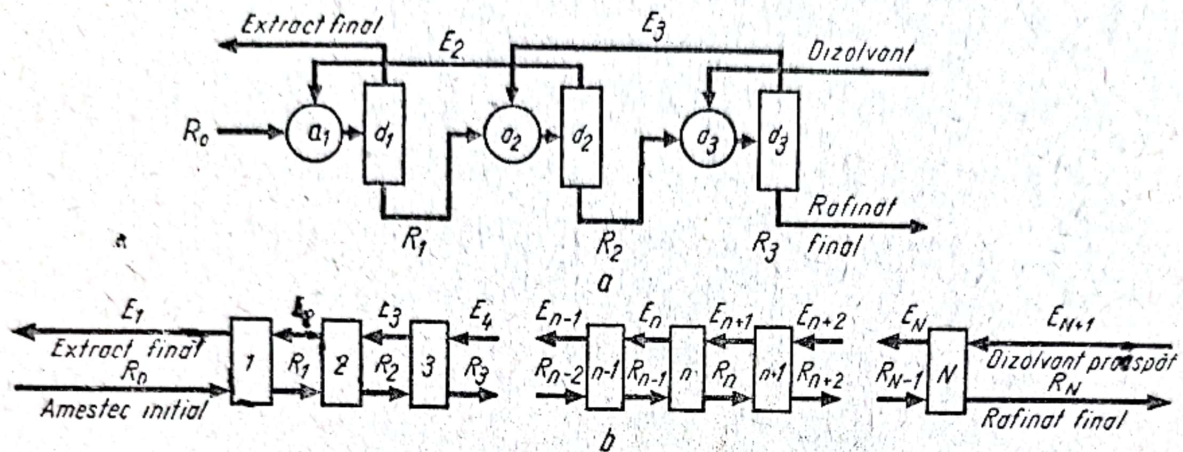


Fig. 30.12. Extracția cu contact multiplu în contracurent:

a — schema circulației lichidelor; b — schema de principiu pentru o instalație cu N unități.

la o unitate la cea următoare, iar extractele în sens invers. Această circulație este arătată în fig. 30.12 a; în fig. 30.12 b este o reprezentare a principiului contracurentului aplicat în extracție (o unitate de extracție este reprezentată printr-un dreptunghi). Pentru simetria notației, se însemnează cu E_{N+1} solventul introdus în ultima unitate N a instalației.

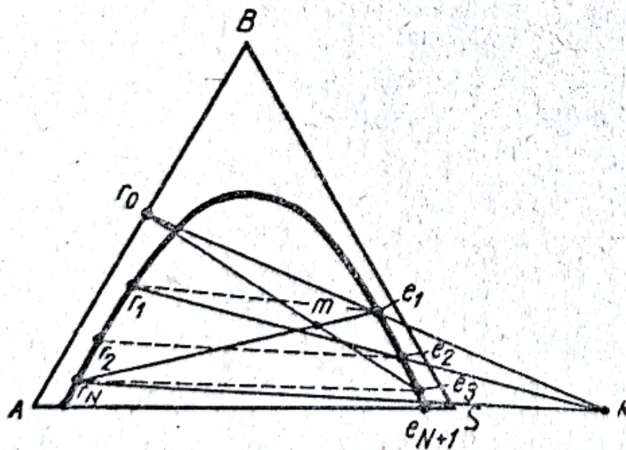


Fig. 30.13. Graficul ternar pentru extracția cu contact multiplu în contracurent.

30.2.3.1. Determinarea numărului de unități teoretice de extracție cu ajutorul graficului ternar (fig. 30.13).

a) Se construiește graficul ternar cu curba binodală și cu liniile de legătură cunoscute (nearătate în fig. 30.13) care vor servi pentru interpolare.

b) Se fixează, pe latura AB, punctul r_0 , reprezentativ al amestecului inițial R_0 .

c) Se fixează punctul e_{N+1} reprezentînd solventul E_{N+1} introdus în ultima unitate N a instalației.

d) Se fixează punctul r_N corespunzător rafinatului final R_N , al cărui conținut maxim de component B este impus prin datele problemei, punct care se găsește pe curba binodală în apropierea vîrfului A .

e) Se fixează punctul m , reprezentînd amestecul M care s-ar forma prin amestecarea lichidului inițial R_0 cu solventul E_{N+1} ale căror cantități și compoziții sînt cunoscute. Poziția punctului m pe dreapta r_0e_{N+1} rezultă din ecuația:

$$\frac{\overline{mr_0}}{\overline{me_{N+1}}} = \frac{E_{N+1}}{R_0} \quad (30.18)$$

f) Se unesc punctele r_N cu m și se prelungește dreapta pînă la intersecția cu curba binodală în e_1 . Punctul e_1 reprezintă extractul final E_1 care iese din prima unitate de extracție, deoarece amestecul global care s-ar forma din amestecarea rafinatului final R_N cu extractul final E_1 este tot M (reprezentat de punctul m):

$$R_0 + E_{N+1} = M = R_N + E_1 \quad (30.19)$$

Raportul dintre cantitățile rafinatului R_N și extractului E_1 este:

$$\frac{R_N}{E_1} = \frac{\overline{me_1}}{\overline{mr_N}} \quad (30.20)$$

Bilanțul de materiale pentru primele n unități de extracție ale instalației este:

$$R_0 + E_{n+1} = R_n + E_1 \quad (30.21)$$

sau, schimbînd locul termenilor:

$$E_{n+1} - R_n = E_1 - R_0 \quad (30.22)$$

și, ținînd seamă de ecuația (30.19),

$$E_{n+1} - R_n = E_1 - R_0 = E_{N+1} - R_N = K \quad (30.23)$$

în care s-a însemnat cu K diferența constantă a termenilor de formă $(E_{n+1} - R_n)$. Diferența dintre cantitatea extractului și cantitatea rafinatului între două unități (teoretice) de extracție este deci constantă, ca fiind egală atît cu diferența $(E_1 - R_0)$ a cantităților de lichide dinaintea primei unități, cît și cu diferența $(E_{N+1} - R_N)$ a cantităților de lichide după ultima unitate de extracție. O astfel de relație, între mărimi referitoare la cele două faze (lichide), între două unități teoretice (în care fazele sînt în echilibru), se numește *relație de operație* (ca și la rectificare și absorbție).

Transpunerea grafică a rezultatelor de mai sus se face ținînd seamă că, în forma $R_n + K = E_{n+1}$, ecuația (30.23) reprezintă o însumare între cantitățile R_n și K , cu suma în punctul e_{n+1} situat între r_n și k . Revenind la forma (30.23) diferența se reprezintă grafic printr-un punct k situat pe dreapta care unește punctele r_n și e_{n+1} , dar în afara segmentului $r_n e_{n+1}$. Deoarece relația de operație este aplicabilă tuturor intervalelor dintre două unități de extracție,

rezultă că toate dreptele care trec prin punctele r_n și e_{n+1} (pentru orice n între 1 și N) sînt concurente în k . Aceste drepte se numesc *drepte secționale*.

g) Din e_1 se deduce (prin interpolare grafică) linia de legătură e_1r_1 , care reprezintă echilibrul în prima unitate de extracție; se găsește astfel punctul r_1 reprezentativ al rafinatului R_1 .

h) Se duce dreapta secțională r_1k , reprezentînd starea fazelor dintre unitățile 1 și 2 (relație de operație), la intersecția dreptei secționale cu curba binodală se găsește punctul e_2 , reprezentînd extractul E_2 .

i) Se repetă operațiile g) și h), găsind, alternativ, rafinatul R_n dintr-o relație de echilibru (linie de legătură) cunoscînd extractul E_n și apoi extractul E_{n+1} dintr-o relație de operație (dreaptă secțională) cunoscînd rafinatul R_n , pînă cînd se ajunge la ultima unitate de extracție, definită prin rafinatul R_N .

Numărul unităților teoretice de extracție este egal cu numărul liniilor de legătură folosite în această metodă pentru a ajunge de la lichidul inițial R_0 (punctul r_0) la rafinatul final R_N (punctul r_N).

30.2.3.2. Determinarea numărului de unități teoretice de extracție cu ajutorul diagramei de echilibru. Se scrie bilanțul componentului B pentru ultimile unități de extracție ale instalației, începînd cu unitatea $n+1$.

$$R_n x_{B,n} + E_{n+1} y_{B,n+1} = R_N x_{B,N} + E_{n+1} y_{B,n+1} \quad (30.24)$$

sau, în altă formă:

$$y_{B,n+1} = \frac{R_n}{E_{n+1}} x_{B,n} - \frac{R_N}{E_{n+1}} x_{B,N} + \frac{E_{n+1}}{E_{n+1}} y_{B,n+1} \quad (30.25)$$

Această ecuație este o ecuație de operație, ca fiind relația dintre compozițiile $y_{B,n+1}$ și $x_{B,n}$ ale celor două faze — extractul și rafinatul — între unitățile de extracție n și $n+1$. În diagrama de echilibru, ecuația (30.25) repre-

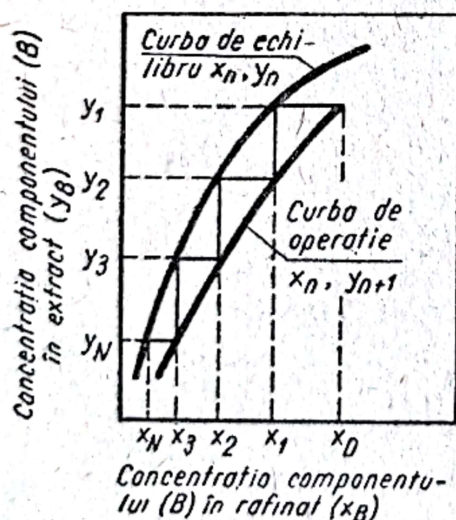


Fig. 30.14. Determinarea numărului de unități teoretice de extracție, în diagrama de echilibru.

zintă *linia de operație*. La rectificare și absorbție, linia de operație este dreaptă; la extracție, linia de operație este curbă, deoarece pe lângă variabilele $y_{B,n+1}$ și $x_{B,n}$ mai intervin variabilele R_n și E_{n+1} .

Pentru calculul numărului de unități teoretice de extracție se recomandă următoarea metodă care folosește atât graficul ternar cît și diagrama de echilibru (fig. 30.14):

a) Se construiește curba de echilibru în coordonate $x_{B,n}$ cu ajutorul punctelor în echilibru r_n și e_n de la capetele liniilor de legătură, din graficul ternar.

b) Se determină, tot în graficul ternar, poziția punctului de operație k , în modul arătat la pag. 217.

c) Din punctul k se duc, pe graficul ternar, linii (secționale) oarecare. Punctele de intersecție ale acestor linii cu curba binodală reprezintă relația de operație între r_n și e_{n+1} .

d) Se construiește curba de operație, în diagrama de echilibru, prin puncte de coordonate $x_{B,n}$ și $y_{B,n+1}$ corespunzând concentrațiilor în component B ale rafinatelor R_n și extractelor E_{n+1} reprezentate de punctele r_n și e_{n+1} găsite mai sus.

e) Se construiește linia în trepte pe diagrama de echilibru. Pornind din punctul de abscisă $x_{B,0}$ de pe curba de operație, se duc succesiv drepte orizontale și verticale, între curba de operație și curba de echilibru, pînă cînd se depășește abscisa $x_{B,N}$. Numărul unităților teoretice de extracție este egal cu numărul orizontalelor $x_{B,N}$. Numărul unităților teoretice de extracție este egal cu numărul orizontalelor din această construcție grafică.

30.2.4. Extracția în contracurent, cu reflux

Cînd selectivitatea solventului este slabă, numărul unităților de extracție în contracurent crește. Pe de altă parte, pentru sistemele ternare de tipul din fig. 30.2, puritatea extractului E_1 tinde către o limită care nu poate fi depășită.

Prin folosirea refluxului, aceste dezavantaje ale extracției în contracurent sînt înlăturate: se micșorează numărul unităților de extracție, încît se poate lucra cu solvenți mai puțin selectivi pentru componentul B sau chiar selectivi pentru componentul A și se poate ajunge la rafinat și la extract oricît de pure.

Se lucrează: 1) cu reflux de extract, 2) cu reflux de rafinat sau 3) cu reflux de extract și de rafinat; folosirea refluxului de extract este mai răspîdită. În fig. 30.15 sînt arătate aceste posibilități; ele se aplică atît la extracția în unități distincte cît și în extractoarele continue, diferențiale (v. 30.4.2).

În *procedeul cu reflux de extract* (fig. 30.15 b), o parte din extract este readusă în extractor după separarea solventului. Este rațional să se separe solventul numai pînă la concentrația de saturare a extractului în solvent. Prin prezența unui conținut mărit de component B rezultă un extract mai pur (mai sărac în component A) decît în procedeul fără reflux de extract.

Alimentarea extractorului se face într-un punct intermediar al extractorului (în unitatea a cărei compoziție corespunde concentrației alimentării).

În *procedeul cu reflux de rafinat* (fig. 30.15 c) se readuce în extractor o parte din rafinatul rezultat, după ce a fost amestecat cu solvent. Este rațional ca proporția dintre rafinatul reintrodus și solvent să corespundă solventului saturat cu component A . În acest mod, echilibrul, la această extremitate a extractorului, se stabilește pentru un rafinat cu un conținut mai scăzut de component B , decît s-ar lucra fără reflux de rafinat. Alimentarea cu amestec inițial se face la extremitatea opusă a extractorului.

În procedeul cu reflux de extract și reflux de rafinat (fig. 30.15 d) se obțin avantajele ambelor metode precedente. Alimentarea cu amestec inițial se face într-un punct intermediar al extractorului, unde compoziția în A și B corespunde compoziției alimentării.

Dezavantajul procedeelor cu reflux este producția mai redusă a instalației sau creșterea debitului de solvent, ceea ce este echivalent cu un consum mai mare de căldură pentru recuperarea solventului.

Pentru determinarea numărului de talere teoretice la procedeele cu reflux v. [8], [10].

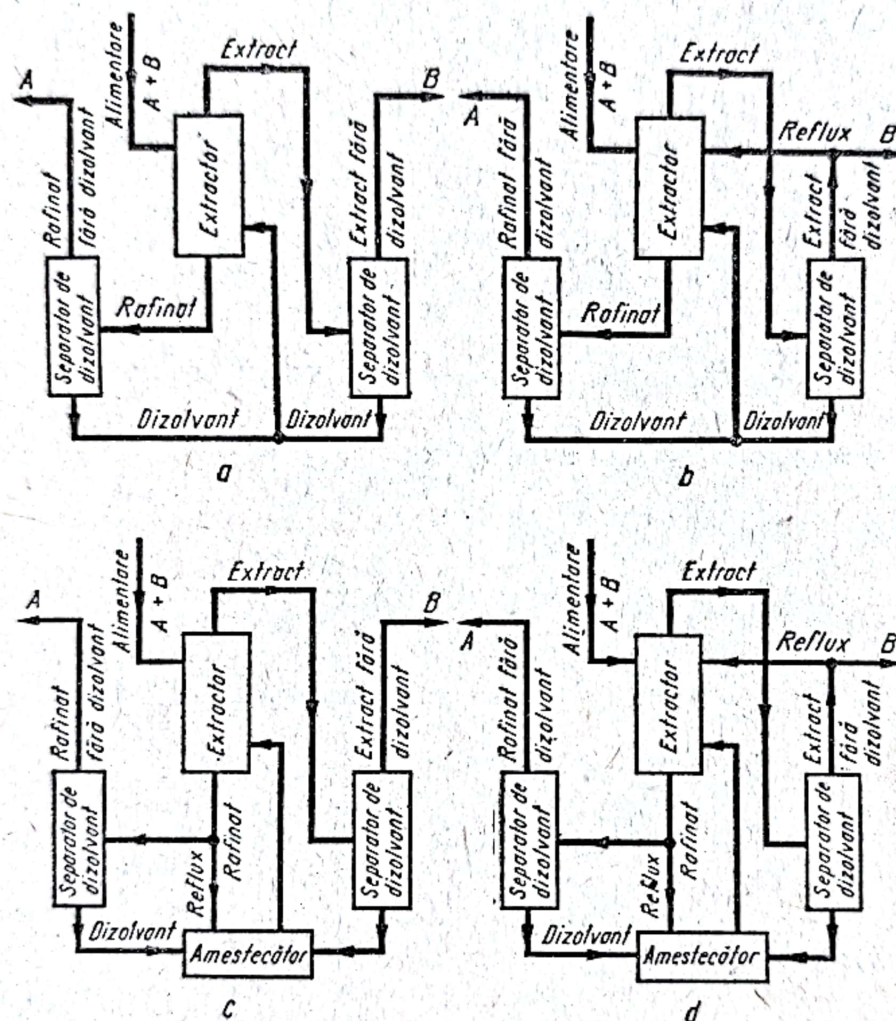


Fig. 30.15. Extracția în contracurent, cu reflux:
a — fără reflux; b — cu reflux de extract; c — cu reflux de rafinat;
d — cu reflux de extract și de rafinat.

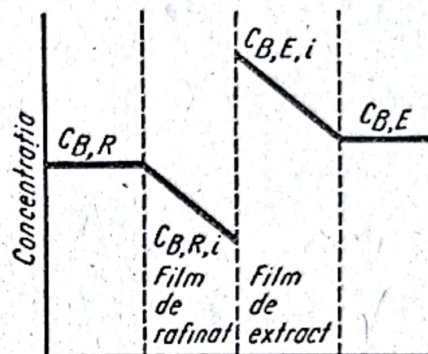
30.2.5. Extracția diferențială, în contracurent

În locul unităților distincte de extracție din procedeele precedente, extracția diferențială în contracurent folosește o coloană cu sau fără umplutură, prin care cele două faze lichide circulă în contracurent, pe baza diferenței de densitate.

În procedeele cu unități distincte, se presupune că în fiecare unitate de extracție se realizează echilibrul termodinamic între fazele reprezentate de cele două lichide între care se face schimbul de component B .

Într-o coloană de extracție, în care cele două lichide circulă continuu, în contracurent (regim staționar), echilibrul fazelor nu se realizează la nici un nivel al coloanei. Transferul componentului B din rafinat în extract se bazează tocmai pe inexistența echilibrului; diferența concentrațiilor, față

Fig. 30.16. Variația concentrației componentului B în vecinătatea interfeței.



de concentrația de echilibru, este forța motoare care determină transferul de component B .

Având la bază tot fenomenul de difuziune, extracția diferențială este asemănătoare, din punct de vedere teoretic, cu absorbția gazelor. În mod curent se folosește și în extracția diferențială ipoteza filmului dublu, cu deosebirea, față de absorbție, că aici ambele filme sînt lichide.

În fig. 30.16 se arată variația concentrațiilor de component B în rafinat și în extract după teoria filmului dublu; concentrația, $C_{B,R}$, a componentului B în rafinat este constantă în masa rafinatului și scade pînă la $C_{B,R,i}$ la interfața care separă rafinatul de extract; în extract, concentrația componentului B scade în filmul de extract de la $C_{B,E,i}$ la interfață pînă la $C_{B,E}$, care apoi se menține constantă în masa extractului. Scăderile de concentrație au loc numai înăuntrul celor două filme vecine interfeței.

Cele două concentrații $C_{B,R,i}$ și $C_{B,E,i}$ la interfață sînt în echilibru.

În ipoteza simplificatoare de nemiscibilitate a solventului S cu componentul A (deci rafinatul format numai din componentii A și B , iar extractul numai din componentii B și S) ecuațiile difuziunii, asemănătoare cu cele de la absorbția gazelor, sînt:

$$\text{— pentru filmul de rafinat: } n_B = k_R F (C_{B,R} - C_{B,R,i}) \quad (30.26)$$

$$\text{— pentru filmul de extract: } n_B = k_E F (C_{B,E,i} - C_{B,E}) \quad (30.27)$$

în care:

n_B este cantitatea de component B care trece prin interfață în unitatea de timp;

$C_{B,R}$ — concentrația componentului B în rafinat;

$C_{B,R,i}$ — concentrația componentului B în rafinat, la interfață;

$C_{B,E}$ — concentrația componentului B în extract;

$C_{B,E,i}$ — concentrația componentului B în extract, la interfață;

F — aria interfeței;

k_R — coeficientul parțial de transfer în filmul de rafinat;

k_E — coeficientul parțial de transfer în filmul de extract.

Dacă linia de echilibru poate fi considerată dreaptă:

$$C_{B,E,i} = m C_{B,R,i} \quad (30.28)$$

unde m este panta dreptei de echilibru.

Ca și la absorbția gazelor, este preferabil să se lucreze cu coeficienții totali de transfer. Din ecuațiile (30.26)–(30.28), se deduce:

$$n_B = K_A F (C_{B,R} - C_{B,R}^*) \quad (30.29)$$

$$n_B = K_E F (C_{B,E}^* - C_{B,E}) \quad (30.30)$$

unde:

$$K_R = \frac{1}{\frac{1}{k_R} + \frac{1}{mk_E}} \quad (30.31)$$

$$K_E = \frac{1}{\frac{m}{k_R} + \frac{1}{k_E}} \quad (30.32)$$

sînt coeficienții totali de transfer:

K_R este coeficientul total de transfer, raportat la rafinat;

K_E — coeficientul total de transfer, raportat la extract;

$C_{B,R}^* = C_{B,E}/m$ — concentrația componentului B în rafinat, care corespunde pe linia de echilibru concentrației $C_{B,E}$ a componentului B din extract;

$C_{B,E}^* = m C_{B,R}$ — concentrația componentului B în extract, care corespunde pe linia de echilibru concentrației $C_{B,R}$ a componentului B din rafinat.

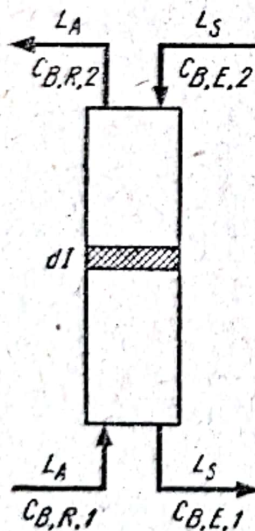


Fig. 30.17. Coloană de extracție diferențială în contracurent (cu umplutură).

30.2.5.1. Coloane cu umplutură. Pentru extracția diferențială în contracurent, bilanțul de materiale într-un strat subțire dI de umplutură (fig. 30.17) este:

$$dn_B = L_A dC_{B,R} = L_S dC_{B,E} \quad (30.33)$$

unde:

L_A este debitul constant în lungul coloanei, al componentului A din rafinat;

L_S — debitul, constant în lungul coloanei, al solventului S din extract;

Ecuațiile (30.26), (30.27), (30.29) și (30.30) devin:

$$dn_B = k_R (C_{B,R} - C_{B,R,i}) dF \quad (30.34)$$

$$dn_B = k_E (C_{B,E,i} - C_{B,E}) dF \quad (30.35)$$

$$dn_B = K_R (C_{B,R} - C_{B,R}^*) dF \quad (30.36)$$

$$dn_B = K_E (C_{B,E}^* - C_{B,E}) dF \quad (30.37)$$

Din ecuațiile (30.33) și (30.34), se obține după separarea variabilelor și integrare:

$$\int_{C_{B,R,1}}^{C_{B,R,2}} \frac{dC_{B,R}}{C_{B,R} - C_{B,R}^*} = \frac{k_R}{L_A} F = \frac{k_R}{L_A} \sigma V \quad (30.38)$$

Integrala adimensională (număr) reprezintă, prin definiție, *numărul unităților de transfer*, raportat la filmul de rafinat $(NTU)_r^1$:

$$(NTU)_r = \frac{k_R}{L_A} \sigma V \quad (30.39)$$

Înălțimea echivalentă unei unități de transfer $(HTU)^2$ a filmului de rafinat este definită de ecuația:

$$(HTU)_r = I / (NTU)_r = I \frac{L_A}{k_R \sigma V} \quad (30.40)$$

σ este aria specifică a umpluturii pe unitatea de volum;

V — volumul umpluturii în coloană;

I — înălțimea coloanei.

Procedând în mod analog cu perechile de ecuații (30.33) și (30.35), (30.33) și (30.36), (30.33) și (30.37), rezultă:

$(NTU)_e = (k_E / L_S) \sigma V$ — numărul unităților de transfer, raportat la extract;

$(HTU)_e = I / (NTU)_e$ — înălțimea echivalentă unității de transfer a filmului de extract;

$(NTU)_R = (K_A / L_A) \sigma V$ — numărul total al unităților de transfer, raportat la rafinat;

$(HTU)_R = I / (NTU)_R$ — înălțimea totală echivalentă unității de transfer, raportat la rafinat;

$(NTU)_E = (K_E / L_S) \sigma V$ — numărul total al unităților de transfer, raportat la extract;

$(HTU)_E = I / (NTU)_E$ — înălțimea totală echivalentă unității de transfer, raportată la extract.

Din ecuațiile de definiție și din ecuația (30.31) rezultă următoarele relații între înălțimea unităților de transfer definite mai sus:

$$(HTU)_R = (HTU)_r + \frac{L_A}{mL_S} (HTU)_e \quad (30.41)$$

$$(HTU)_E = (HTU)_e + \frac{mL_S}{L_A} (HTU)_r \quad (30.42)$$

Grupul (mL_S / L_A) este constant pentru soluții diluate.

Integrări de forma celor din ecuația (30.38) pot fi efectuate în cazurile simple (soluții diluate și linie de echilibru dreaptă). De exemplu:

$$\int_{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_2}^{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_1} \frac{dC_{B,R}}{C_{B,R} - C_{B,R}^*} = \frac{K_R}{L_S} \sigma V \quad (30.43)$$

¹ (NTU) = Number of transfer units

² (HTU) = Height of a transfer unit

sau, după integrare:

$$\ln \frac{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_1}{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_2} = \frac{K_R}{L_A} \sigma V = (NTU)_R \quad (30.44)$$

sau, în altă formă:

$$n_B = L_A (C_{B,R,1} - C_{B,R,2}) = K_R (\Delta C_{B,R})_m \sigma V \quad (30.45)$$

unde:

$$(\Delta C_{B,R})_m = \frac{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_1 - (C_{B,R} - C_{B,R}^*)_2}{\ln \frac{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_1}{(C_{B,R} - C_{B,R}^*)_2}} \quad (30.46)$$

este media logaritmică a diferențelor de concentrație $(C_{B,R} - C_{B,R}^*)$ la cele două capete ale coloanei de extracție.

Cînd ipotezele simplificatoare pentru aplicarea ecuației (30.43) nu sînt satisfăcute, următoarea ecuație dă rezultate multumitoare:

$$(NTU)_E = \frac{1}{1 - m \frac{L'_R}{L'_E}} \ln \left[\left(1 - m \frac{L'_R}{L'_E} \right) \frac{x_1 - m y_2}{x_2 - m y_2} \frac{1 - m \frac{L'_R}{L'_E}}{1 - \frac{x_1^*}{x_1}} + m \frac{L'_R}{L'_E} \right] \quad (30.47)$$

unde:

- m este panta curbei de echilibru la capătul cu lichide diluate al extrac-tului, în coordonate de concentrație;
 - L'_R/L'_E — raportul dintre debitele molare de rafinat și extract;
 - x — fracția molară a componentului B în rafinat;
 - y — fracția molară a componentului B în extract;
 - x^* — fracție molară a componentului B în rafinat, în echilibru cu y .
- Indicii 1 și 2 se referă la cele două capete ale extractorului.

Exemplu Dintr-o soluție diluată de acid acetic în apă se extrage acidul acetic cu ben-zen, într-o coloană experimentală, cu umplutură, în condițiile din tabelul următor. Se ce-re a) coeficientul total de transfer, raportat la extract și b) înălțimea unității de transfer-raportată la extract.

1	Sistemul ternar	$\begin{cases} A \\ B \\ C \end{cases}$	apă acid acetic benzen	$\begin{matrix} - \\ - \\ - \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \right\} \text{Dat}$
2	Înălțimea coloanei (umpluturii)	I	1,37	m	Dată
3	Diametrul coloanei	D	0,076	m	Dat
4	Aria secțiunii coloanei		0,00454	m ²	$\pi(3)^2/4$
5	Volumul coloanei	V	0,00622	m ³	(2)(4)
6	Debitul benzenului	L_S	0,0204	m ³ /h	Dat

7	Concentrația lichidului la intrare	$C_{B, R, 1}$	0,689	kmol/m ³	Date în fig. 30.18
8	Concentrația lichidului la ieșire	$C_{B, R, 2}$	0,684	kmol/m ³	
9	Concentrația solvențului la intrare	$C_{B, E, 2}$	0,00397	kmol/m ³	
10	Concentrația solvențului la ieșire	$C_{B, E, 1}$	0,01148	kmol/m ³	
11	Panta liniei de echilibru	m	0,0247	adimens.	Data, obs. 1
12	Acid acetic extras	n_B	0,000153	kmol/h	(6)[(10)-(9)]
13	Concentrația de echilibru cu	$C_{R, B, 1} \quad C_{B, E, 1}^*$	0,01702	kmol/m ³	(11)(7)
14	Concentrația de echilibru	$C_{R, B, 2} \quad C_{B, E, 2}^*$	0,01690	kmol/m ³	(11)(8)
15	Media logaritmică a diferențelor de concentrație	$(\Delta C_{B, E})_m$	0,00872	kmol/m ³	Observ. 2
16	Coeficientul de transfer raportat la extract	K_E	2,82	h ⁻¹	Observ. 3
17	Înălțimea unității de transfer raportată la extract	$(HTU)_E$	1,60	m	Observ. 4

Observația 1. Linia de echilibru corespunde ecuației:

$$C_{B, E} = 0,0247 C_{B, R} \quad (30.48)$$

Observația 2. Media logaritmică a diferențelor de concentrație este:

$$\begin{aligned}
 (\Delta C_{B, E})_m &= \frac{(C_{B, E}^* - C_{B, E})_2 - (C_{B, E}^* - C_{B, E})_1}{\ln \frac{(C_{B, E}^* - C_{B, E})_2}{(C_{B, E}^* - C_{B, E})_1}} = \\
 &= \frac{(0,01690 - 0,00397) - (0,01702 - 0,01148)}{2,303 \lg \frac{0,01690 - 0,00397}{0,01702 - 0,01148}} = 0,00872 \text{ kmol/m}^3 \quad (30.49)
 \end{aligned}$$

Observația 3. Ecuația (30.45) transpusă pentru extract devine:

$$n_B = K_E (\Delta C_{B, E})_m \sigma V \quad (30.50)$$

de unde:

$$K_E \sigma = \frac{n_B}{(\Delta C_{B, E})_m V} = \frac{0,000153}{0,00872 \cdot 0,00622} = 2,82 \text{ h}^{-1} \quad (30.51)$$

Observația 4. Din relațiile de la pag. 223, rezultă:

$$(\text{HTU})_E = \frac{I}{(\text{NTU})_E} = \frac{I L_S}{K_E \sigma V} = \frac{[1,37 \cdot 0,0204]}{[2,82 \cdot 0,00622]} = 1,60 \text{ m} \quad (30.52)$$

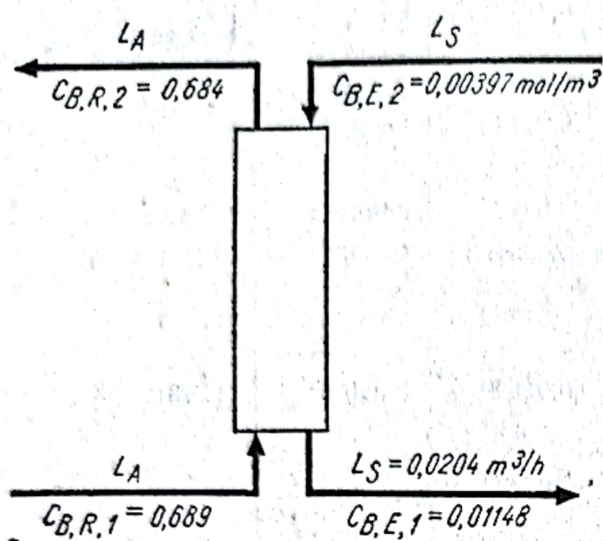


Fig. 30.18. Concentrațiile lichidelor în coloana de extracție.

30.3. Coeficienți de transfer și înălțimea unității de transfer

Numeroase lucrări experimentale au ca rezultat valori ale coeficienților de transfer și ale înălțimii unității de transfer în funcție de sistemul și de condițiile de operare.

Următoarele dependențe au valabilitate mai largă:

- coeficienții de transfer sînt funcții de numărul lui *Reynolds* și de numărul lui *Schmidt*;
- înălțimea unității de transfer raportată la faza dispersă nu variază sensibil cu vitezele fazelor;
- înălțimea unității de transfer raportată la faza continuă depinde de vitezele ambelor faze.

Au fost propuse pentru coeficientul total de transfer ecuații de formele:

$$K_D \sigma = a + b w_D$$

$$K_D \sigma = a + b w_C$$

$$K_C \sigma = b w_C^m$$

$$(\text{HTU})_C = a (w_C / w_D)^m$$

în care:

w sînt vitezele (fictive) ale fluidelor;

a, b, m sînt constante specifice naturii substanțelor, structurii extractului și condițiilor de lucru.

Indicii C și D se referă la faza continuă și, respectiv, la faza dispersă.

Înălțimea unității de transfer variază în limite foarte largi (de la câțiva centimetri la câțiva metri). Adoptarea unor valori din literatură pentru coeficientul de transfer sau pentru înălțimea unității de transfer trebuie făcută cu prudență.

30.4. Extractoare

În ritmul rapid în care s-au dezvoltat și s-au înmulțit aplicațiile extracției s-au înmulțit și tipurile extractoarelor.

Constructorii caută să realizeze extractoare care să satisfacă în cât mai mare măsură următoarele deziderate:

- eficacitate cât mai mare de separare (să corespundă la un număr cât mai mare de unități de extracție);
- producție specifică (pe metrul cub) cât mai mare;
- consum cât mai mic de energie mecanică și termică (inclusiv căldură pentru recuperarea solventului);
- cost redus de investiție și exploatare;
- adaptabilitate la condiții variate de lucru (de exemplu, la variația debitului).

Multe dintre aceste deziderate sînt contradictorii și proiectanții trebuie să găsească soluții cât mai apropiate de optimul economic, criteriul global de apreciere a calităților unui aparat.

Eficacitatea mare a extractoarelor se realizează prin: a) intensificarea transferului de masă într-o unitate de extracție și b) repetarea de un număr mare de ori a acestei unități.

Intensificarea transferului se obține prin mărirea celor trei factori ai ecuației:

$$n_B = K A \Delta C$$

adică prin: 1) mărirea coeficientului de transfer K , care — la rîndul lui — depinde de micșorarea grosimii straturilor limită, deci de o bună agitare sau turbulență a lichidelor, 2) mărirea ariei A de contact, prin agitarea intensă la extractoarele cu unități distincte, prin formare de picături mici și numeroase (dispersie fină) sau prin umpluturi eficiente, 3) mărirea diferenței ΔC a concentrațiilor, de exemplu, prin folosirea refluxului.

Clasificarea cea mai rațională a numeroaselor tipuri de extractoare le împart în două categorii:

- extractoare cu unități de extracție distincte,
- extractoare continue în contracurent.

30.4.1. Extractoare cu unități de extracție distincte

Extractoarele din această categorie funcționează în șarje (discontinuu, intermitent) sau continuu. Pentru producție mare sînt utilizate extractoarele cu funcționare continuă.

Fiecare unitate de extracție este formată din două aparate: amestecătorul și decantorul.

30.4.1.1. Pentru instalațiile cu funcționare discontinuă, amestecătorul și decantorul sînt aparate obișnuite.

Amestecătoarele recomandate sînt agitatoarele cu elice sau cu turbină. Ca ordin de mărime a puterii necesare pentru agitare — arătînd, cu aproximație, și intensitatea agitării — se indică $0,2 \text{ kW/m}^3$. Trebuie evitată formarea emulsiilor stabile; în astfel de cazuri, se recurge la filtrare, precipitare electrostatică, tratare cu substanțe chimice, tratare cu ultrasunete sau — cînd aceste mijloace nu sînt eficace sau economice — înlocuirea solventului cu altul care nu prezintă acest inconvenient.

Decantoarele obișnuite, discontinue, prevăzute cu dispozitive pentru separarea (decantarea) celor două faze — rafinatul și extractul — după sedimentare, sînt folosite în extracția discontinuă.

Pentru instalații cu producție mică, recipientul amestecătorului poate servi și ca decantor, după oprirea agitatorului; de asemenea — în procedeul de extracție simplă cu contact multiplu — instalația se poate reduce la o singură unitate din amestecător — decantor — în care se repetă de n ori operațiile necesare de: a) amestecare, b) sedimentare, c) decantarea extractului, d) adăugarea solventului, corespunzător celor n unități de extracție necesare pentru a atinge puritatea cerută a rafinatului.

30.4.1.2. Pentru instalațiile cu funcționare continuă, amestecătoarele și decantoarele obișnuite, de volum mare, nu sînt convenabile, mai cu seamă cînd este nevoie ca instalația să corespundă unui număr mare de unități de extracție.

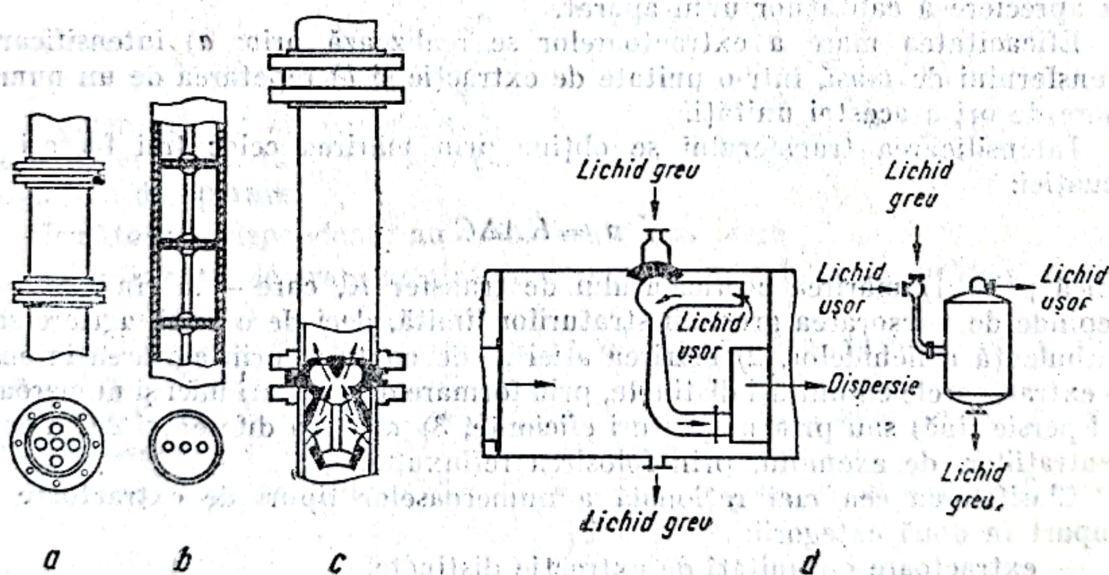


Fig. 30.19. Extractoare cu unități de extracție separate:

a, b — coloane cu șicane găurite; c — coloane cu duze speciale; d — unități de extracție cu injector și decantor.

În aceste instalații se preferă dispozitive de amestecare de volum mare (de exemplu, cele din fig. 30.19), avînd șicane cu sau fără găuri, duze montate în conducte sau în coloane, injectoare acționate cu unul dintre lichide (cu presiunea mărită de o pompă).

Decantoarele sînt spațiile dintre două dispozitive de amestecare sau recipiente prevăzute cu posibilități (sifoane aparate automate cu nivel constant)

pentru decantarea continuă a extractului și rafinatului și conducerea lor în unitățile următoare.

Unitățile de extracție, formate din amestecătoare cu agitatoare, au eficiență mare — între 75 și 100% — dacă durata agitării și sedimentării este suficientă.

30.4.2. Extractoare continue în contracurent

Aceste extractoare corespund tendințelor actuale ale industriei chimice către aparate compacte de mare eficacitate și producție specifică. Unele dintre ele sînt asemănătoare coloanelor de absorbție și de rectificare. Cele două faze trec în contracurent prin extractor, cu o viteză relativă rezultată din diferența lor de densitate. Una dintre faze este continuă, iar cealaltă este dispersă formînd picături în faza continuă sau un film lichid pe suprafețele din interiorul extractorului.

Rareori aceste aparate sînt cu adevărat diferențiale; de cele mai multe ori au un caracter mixt, lucrînd atît ca extractoare diferențiale (fără separare intermediară a fazelor), cît și ca extractoare cu unități separate (cu separarea intermediară a fazelor).

Extractoarele continue în contracurent se împart în cinci tipuri principale:

1. coloane cu pulverizarea fazei disperse,
2. coloane cu șicane sau talere,
3. coloane cu umplutură,
4. coloane cu elemente rotative,
5. coloane cu pulsații.

30.4.2.1. Coloane cu pulverizarea fazei disperse. În aceste extractoare, contactul dintre faze se face la suprafața picăturilor rezultate din pulverizarea unuia dintre lichide (faza dispersă), prin duze de pulverizare, înăuntrul celui alt lichid (faza continuă). La ambele capete ale coloanei este o zonă (lărgită) de decantare; nivelul suprafeței de separare dintre cele două lichide se menține prin sifoane sau dispozitive (plutitoare la nivel constant).

În acest tip de coloane, extracția se face în trei etape: a) la formarea picăturilor, b) în timpul parcurgerii coloanei și c) în timpul decantării; etapa a doua este cea mai importantă.

Eficacitatea acestor coloane scade prin formarea unor circuite interioare de lichid și prin coalescența (reunirea) picăturilor în picături mari, cu arie specifică mică și cu viteză mare de trecere prin coloană. Tendința de coalescență este avantajată de: a) tensiunea superficială mare între faze, b) viteze mari de curgere, număr mare de picături pe unitatea de volum. Picăturile își mențin individualitatea dacă se evită micșorări de secțiune ale curentului de fază continuă (de exemplu, prin lărgirea coloanei de pulverizare (fig. 30.20). Pentru pulverizarea fazei disperse se recomandă tuburi subțiri, cu diametrul de 2,5 mm. Eficacitatea de extracție a acestor coloane este slabă.



Fig. 30.20.
Extractor
cu pulve-
rizarea fa-
zei disperse.

30.4.2.2. Coloane cu șicane sau talere. Coloanele cu șicane sînt construcții simple, formate dintr-un cilindru vertical, cu șicane transversale, montate la distanțe variind între 100 și 150 mm, cu formele schițate în fig. 30.21. Pentru o pereche de șicane, eficiența este de numai 5–10% dintr-o unitate teoretică. Totuși, ca urmare a distanței relativ mici dintre șicane, o coloană înaltă corespunde la cîteva unități teoretice de extracție.

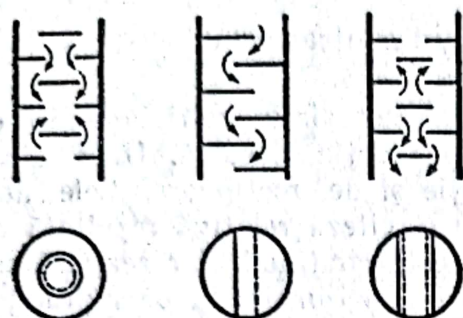


Fig. 30.21. Coloane de extracție cu șicane.

Extractoarele cu talere se aseamănă cu coloanele de rectificare cu talere perforate (fig. 30.22) sau, mai rar, cu clopote. Unele extractoare cu talere au deversoare prin care faza continuă curge în sens descendent sau ascendent, după cum este mai grea sau mai ușoară decît faza dispersată. Eficiența unui taler variază în limite largi (2–30%) față de unitatea teoretică; valorile mici (5–10%) corespund sistemelor cu tensiune superficială mare între faze.

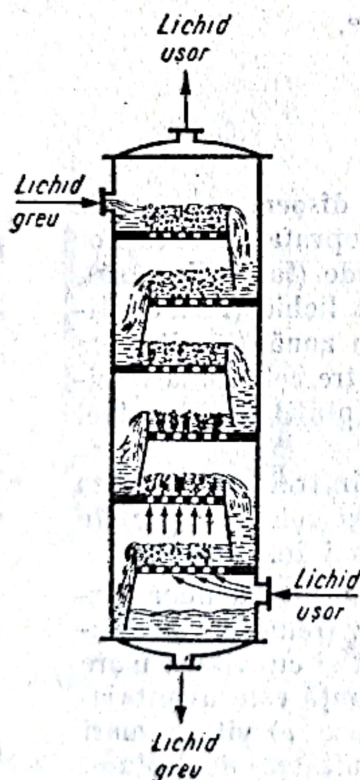


Fig. 30.22. Coloană de extracție cu talere perforate.

30.4.2.3. Coloane cu umplură. Extractoarele cu umplură sînt identice coloanelor cu umplură folosite în absorbție și în rectificare. Cele mai răspîndite umpluturi sînt din inele Raschig sau șei Berl. Se păstrează raportul de 8–10 dintre diametrul coloanei și mărimea nominală a corpurilor de umplere.

Pentru evitarea formării de canale, stratul de umplutură este fracționat în porțiuni de 2–2,5 m, susținute pe grătare intermediare. În fig. 30.23 este reprezentată schema unei instalații de extracție cu o coloană cu umplutură.

Eficacitatea coloanelor cu umplutură depinde — ca și a celor cu talere — de tensiunea superficială dintre faze. Au fost determinate valori între 0,3–6 m pentru (HTU), (înălțimea echivalentă unei unități teoretice de extracție).

30.4.2.4. Coloane cu elemente rotative. Aceste extractoare reproduc, într-un singur aparat, instalația clasică de extracție cu amestecătoare și decantatoare separate. Construcțiile mai importante sînt schițate în figurile 30.24

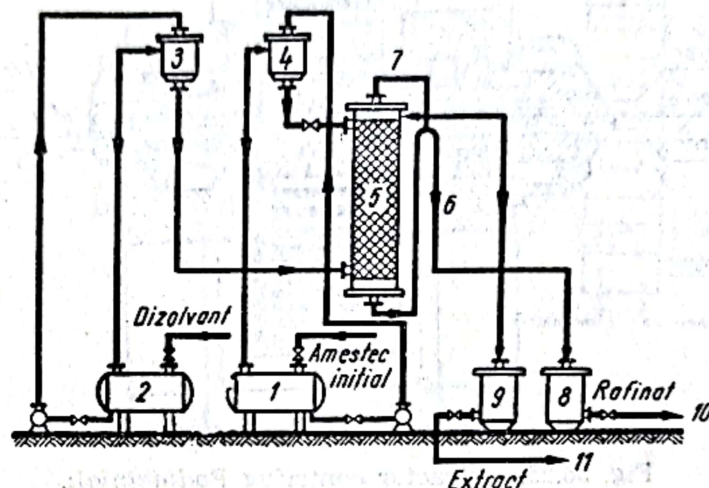
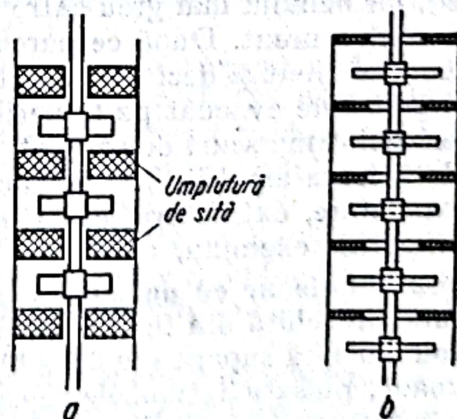


Fig. 30.23. Schema unei instalații de extracție cu coloană cu umplutură:

1 — rezervor de amestec inițial; 2 — rezervor de solvent; 3, 4 — rezervoare cu nivel constant; 5 — extractor cu umplutură; 6 — sifon pentru ieșirea rafinatului; 7 — conductă pentru egalizarea presiunii (evitarea sifonării); 8 — rezervor de rafinat; 9 — rezervor de extract; 10 — conductă către instalația pentru recuperarea solventului din rafinat; 11 — conductă către instalația pentru recuperarea solventului din extract.

Fig. 30.24. Coloane de extracție rotative:

a — coloană Scheibel; b — coloană Reman.



și 30.25; ele sînt cunoscute ca extractoare mixer-settler (amestecător-decantor).

a) Coloana Scheibel, din fig. 30.24 a, este formată dintr-un cilindru în axa căruia se rotește un arbore cu palete montate la distanțe egale; între rotoare este cîte un strat de umplutură sau din sită metalică. Prin această

construcție rezultă spații alternative de agitare intensă și de liniștire unde dispersia se separă prin coalescența picăturilor.

b) *Coloana Reman*, din fig. 30.24 b, este asemănătoare coloanei precedente, cu deosebirea că rotorul poartă discuri plane care alternează cu discuri inelare fixate pe peretele coloanei.

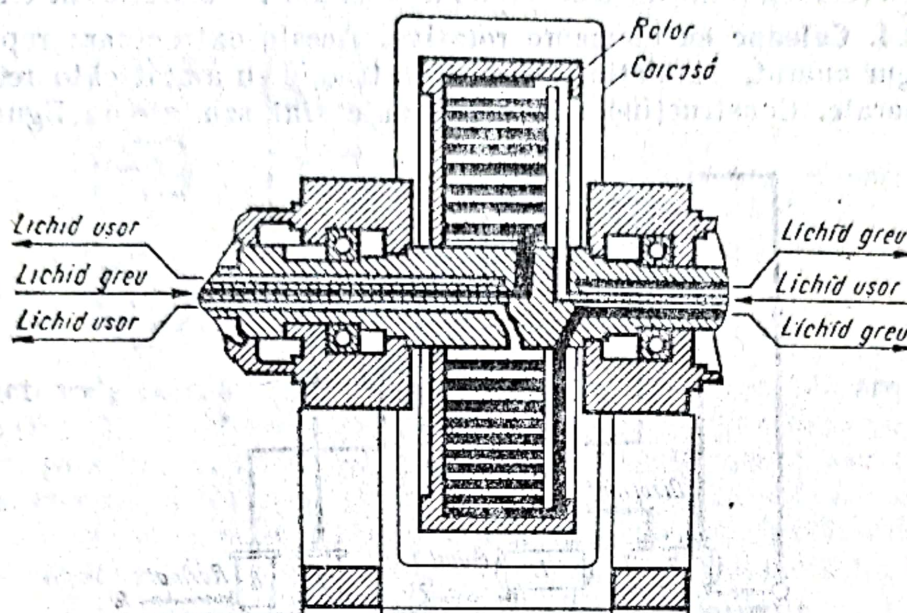


Fig. 30.25: Extractor centrifug Podbielniak.

Pentru laborator, coloanele cu elemente rotative s-au dovedit eficace.

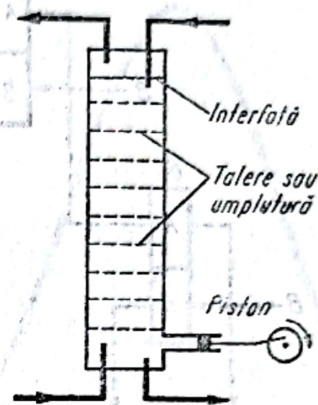
c) *Extractorul centrifug Podbielniak* (fig. 30.25) poate fi considerat tot în categoria coloanelor extractive. Spațiul de extracție este o spirală, cu secțiunea dreptunghiulară, montată pe un arbore care o rotește cu 3 000—5 000 rot/min. Fazele inițiale (amestecul de separat și solventul) și fazele finale (rafinatul și extractul) intră sau ies prin arborele tubular (cu tuburi coaxiale). Lichidul ușor este condus prin canale către exteriorul (periferia) extractorului (spiralei), iar lichidul mai greu către centru; forța centrifugă determină circulația în contracurent. După ce parcurg canalul spiral, în care are loc mișcarea în contracurent și deci transferul componentului B dintr-o fază într-alta, lichidul greu este evacuat pe la periferia rotorului, iar cel ușor pe la centru. Caracteristici: timp scurt de contact, reținere mică de lichid în aparat, capacitatea de a trata emulsii, volum mic. Din cauza costului mare de investiție și de exploatare, extractorul centrifug este folosit pentru prelucrarea produselor scumpe (de exemplu, antibiotice).

30.4.2.5. **Coloane cu pulsații.** Principiul de construcție al acestor coloane este arătat în schița din fig. 30.26; prin mișcările alternative ale unei pompe cu piston dar fără supape (cu 60—90 mișcări pe minut) se creează, în lichidul din coloană, pulsații în ambele sensuri. În coloanele obișnuite, cu talere sau cu umplutură, o parte din faza ușoară staționează sub fața inferioară a talerelor sau umpluturii, iar faza grea se depune pe fața superioară a talerelor. Din această cauză, o parte din ambele lichide staționează sau se mișcă leneș, fiind sustrasă procesului de transfer. Prin pulsația pozitivă (cu introducerea bruscă de lichid în coloană), porțiunile staționare de fază ușoară sînt silite să treacă prin deschiderile vecine ale talerului sau umpluturii, pulsația nega-

tivă (scoaterea bruscă de lichid din coloană) acționează asemănător asupra fazei grele staționare, silind-o să treacă în jos prin taler sau umplutură. Succesiunea rapidă a pulsațiilor în ambele sensuri are ca efect punerea în mișcare a întregii mase de lichid și formarea de picături din întreaga fază dispersă; ambele efecte îmbunătățesc eficiența coloanei.

În coloanele cu pulsații, eficiența crește de 3 pînă la 15 ori în comparație cu extracția în aceleași condiții dar în coloane nepulsate. La emulsiile stabile, pulsațiile sînt contraindicate, ca ineficace sau chiar dăunătoare.

Fig. 30.26. Principiul extractoarelor cu pulsații.



30.5. Repartizarea în contracurent

Experiență. Într-un cilindru se dizolvă 256 g dintr-o substanță M , în doi solvenți A și B nemiscibili între ei. Se consideră că substanța M se repartizează în mod egal (coeficient de repartizare egal cu 1) între cei doi solvenți. Rezultă că, dacă volumul celor doi solvenți este egal, 128 g din M se va dizolva în A și 128 g în B .

Se trece fiecare solvent (strat) în alt cilindru și se adaugă în fiecare din acești cilindri solventul care lipsește; după amestecare energetică, fiecare cilindru va conține 128 g din substanța M , repartizată 64 g în solventul A și 64 g în solventul B .

Se face o nouă transvazare în trei cilindri, așa cum rezultă din partea inferioară a fig. 30.27. Cei trei cilindri conțin respectiv 64, 128, 64 substanță M .

Se continuă, în același mod, transvazările, succesiv în 4, 5, ... cilindri.

Dacă se îndepărtează solventul (prin evaporare), reziduul obținut după transvazări corespunde cifrelor de pe un rînd al fig. 30.28.

În fig. 30.28 sînt indicate cantitățile de substanță M după nouă operații de transvazare. Curba obținută cu aceste cifre, notate în ordonată (fig. 30.29), este caracteristică unei substanțe pure, care se repartizează în mod egal între cei doi solvenți.

Curba are alte forme dacă substanța conține impurități (curba se abate de la simetria față de abscisa medie), dacă substanța este formată din doi sau mai mulți componenți (aparitia a două sau mai multe maxime) sau dacă coeficientul de repartizare este diferit de unitate (deplasarea maximumului spre stînga sau spre dreapta).

Tehnica repartizării în contracurent a fost dezvoltată de Craig (1956) dovedind posibilități remarcabile de investigație analitică, mai cu seamă după

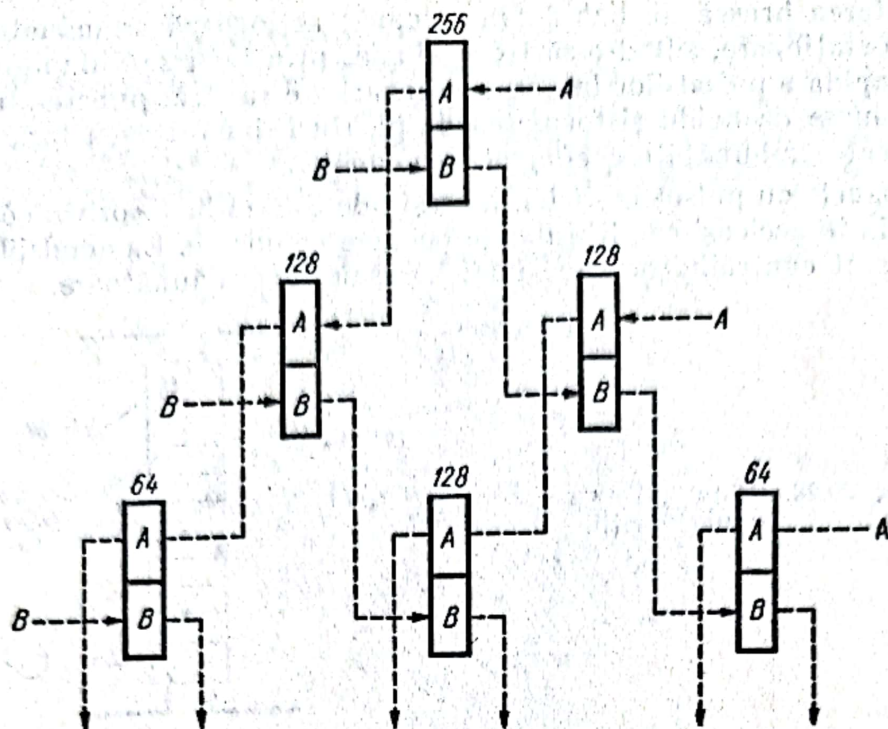


Fig. 30.27. Principiul repartizării în contracurent.

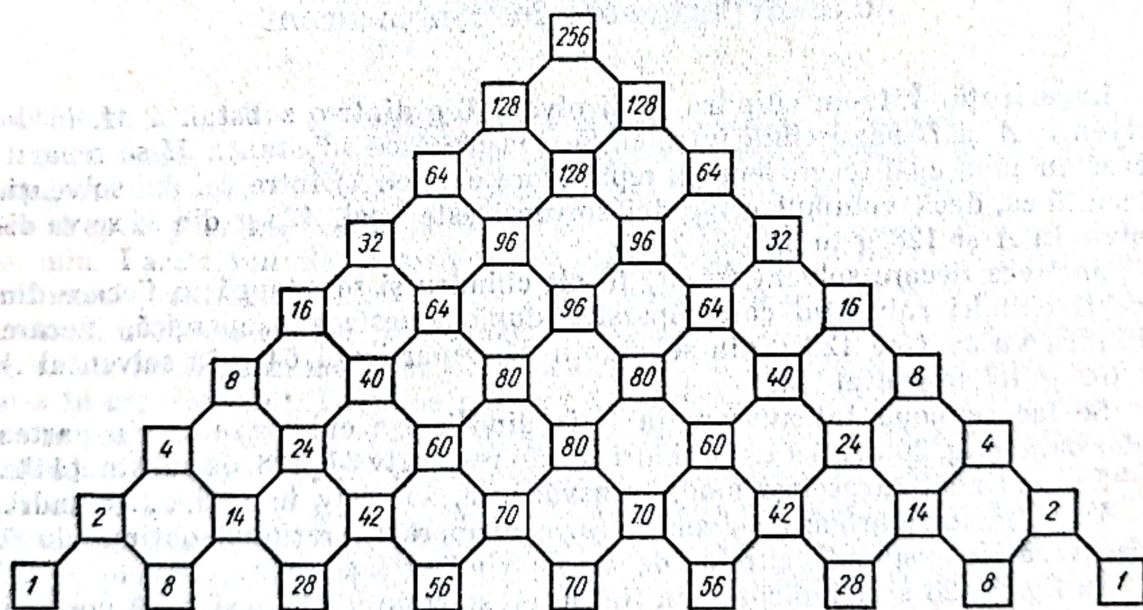


Fig. 30.28. Repartizarea substanței M după nouă transvazări.

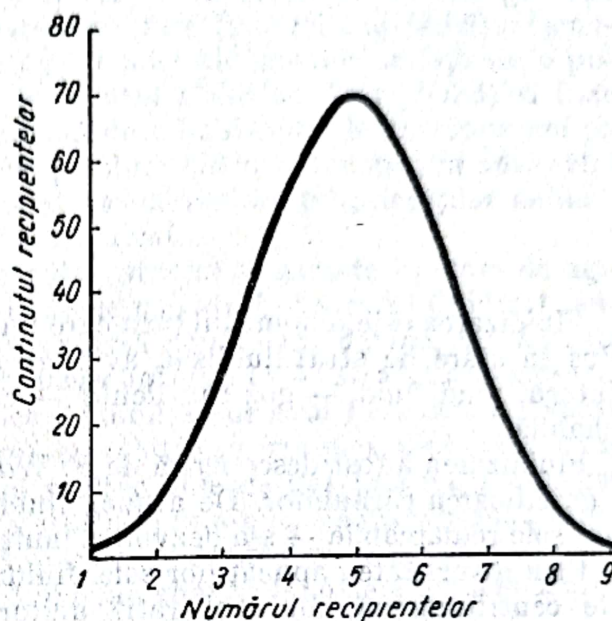
construirea mașinilor de transvazare (de exemplu *Quickfit* and *Quartz* — Anglia) care pot realiza, în mod automat, sute de transvazări.

Metoda permite: 1) identificarea unor substanțe pure, prin comparație cu curbe standard, 2) constatarea impurificării unor substanțe, 3) recunoașterea existenței mai multor componente, 4) separarea componentelor unui amestec.

Tehnica repartizării în contracurent se adoptă atunci când alte metode de separare nu pot fi folosite sau când sensibilitatea lor nu este satisfăcătoare.

Se aplică la studiul alcaloizilor amino-acizilor, extractelor animale, antibioticelor, gudroanelor, enzimelor, parfumurilor, acizilor grași, hormonilor, medicamentelor, proteinelor, vitaminelor, pământurilor rare. Pentru studii de laborator se lucrează cu cantități mici de substanță (cîtiva cm^3) dar, pentru scopuri preparative (separări), se pot trata și cantități de ordinul kilogramelor.

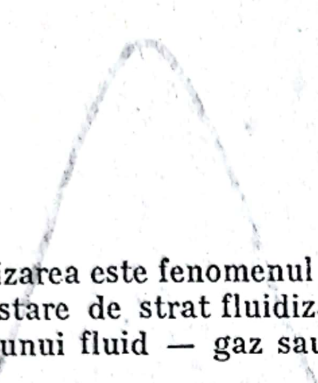
Fig. 30.29. Curba caracteristică, după nouă transvazări, pentru o substanță pură cu coeficientul de repartizare între doi solvenți egal cu unitatea.



BIBLIOGRAFIE

1. BRATU, E. A., *Extracția lichid-lichid*. În: *Manualul inginerului chimist*, vol. IV. Editura Tehnică, București, 1954.
2. BROWN, G. G., *Unit Operations*, J. Wiley, New York, 1950.
3. COULSON, J. M., RICHARDSON, J. E., *Chemical Engineering*, vol. 2, Pergamon Press, London, 1955.
4. ELGIN, J. C., WYNKOOP, R., LANE, J. A., *Solvent Extraction and Dialysis*. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1950.
5. EMMERT, R. E., PIGFORD, R. L., *Solvent Extraction*. În: J. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1963.
6. FRESHWATER, D. C., *Extraction Equipment*. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 5, Butterworths, London, 1958.
7. GARNER, F. N., ELLIS, S. R. M., BOURNE, J. R., *Liquid-Liquid Equilibria*. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 5, Butterworths, London, 1958.
8. GARNER, F. N., ELLIS, S. R. M., HUGHES, J. G., *Liquid-Liquid Stages Contact*. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 5, Butterworths, London, 1958.
9. KASATKIN, A. G., *Procese și aparate principale în tehnologia chimică*, ed. II (trad. din l. rusă), Editura Tehnică, București, 1963.
10. SOARE, S., PRECUP, I., TARAN, C., *Extracția lichid-lichid*, Editura Tehnică, București, 1955.
11. TREYBAL, R. E., *Liquid Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1951.
12. TREYBAL, R. E., *Mass Transfer Operations*, McGraw-Hill, New York, 1955.

Fluidizarea



Fluidizarea este fenomenul prin care un strat pulverulent sau granular este adus în stare de strat fluidizat, avînd proprietăți asemănătoare lichidelor, cu ajutorul unui fluid — gaz sau lichid — care străbate stratul cu viteză convenabilă.

Fluidizarea a fost descoperită de *F. Winkler* care, în anul 1921, a aplicat-o la gazeificarea cărbunilor. De atunci, fluidizarea — ca urmare a caracteristicilor sale remarcabile — s-a dezvoltat mult în importante aplicații industriale.

Prin diversitatea aplicațiilor sale, fluidizarea este o tehnică de lucru (cum este centrifugarea), nu o operație unitară (cum este filtrarea).

31.1. Principiul fluidizării

Dacă printr-un strat pulverulent sau granular trece un curent ascendent de gaz, se observă următoarele fenomene cînd viteza gazului crește:

— La viteze mici, gazul se strecoară printre granulele stratului fără să le deplaseze. Pierderea de presiune la trecerea gazului prin strat este mai mică decît presiunea rezultată din greutatea stratului. În această formă de „*strat fix*”, sistemele gaz-solid și lichid-solid au multe aplicații în tehnologia chimică pentru operații de contact; reacții de cataliză eterogenă, arderea cărbunilor pe grătare, reacții cu schimbători de ioni ș.a. Cînd stratul solid se deplasează, ca în cuptoarele verticale (continue) de var sau în generatoarele de gaz, el este numit „*strat mobil*”.

— Mărind viteza gazului, stratul rămîne fix, dar pierderea de presiune crește, aproximativ, cu pătratul vitezei gazului.

— La o anumită viteză w_0 a gazului, pierderea de presiune devine egală cu presiunea corespunzătoare greutății stratului. În această situație, frecarea dintre fiecare granulă și fluidul în curgere ascendentă corespunde unei forțe ascendente egală cu greutatea granulei. Această stare a sistemului este *începutul fluidizării* sau *fluidizarea incipientă*; granulele stratului nu se mai sprijină pe granulele inferioare, ci sînt susținute chiar de curentul de gaz. Începînd de la această viteză a gazului, se observă o expandare (creșterea volumului) a stratului.

— La viteze mai mari ale gazului, unele granule sînt antrenate de curentul de gaz; în locurile rămase libere, viteza locală a gazului se micșorează și gra-

nulele revin la poziția inițială; jocul acesta se repetă continuu. Pentru a prezenta rezistență (hidraulică) minimă la trecerea gazului, granulele își schimbă așezarea în strat, ordonându-se astfel încât să corespundă aproximativ alinării maxime (în cazul unor granule sferice egale, alinarea maximă corespunde așezării lor cu centrele într-o rețea cubică, cu fracția de goluri (porozitatea) egală cu 0,4764). Expandarea stratului crește cu creșterea vitezei gazului. Această stare a sistemului se numește *fluidizare liniștită* sau *fluidizare omogenă* și se caracterizează prin: a) deplasări mici ale granulelor față de o poziție medie, b) delimitarea netă între stratul fluidizat (faza densă) și faza gazoasă superioară, c) mobilitate asemănătoare lichidelor, de exemplu: curgera prin deversoare, d) exercitarea unei presiuni hidrostatice asupra unui solid afundat în strat. Aceste proprietăți sînt asemănătoare proprietăților lichidelor și îndreptătesc denumirea de strat fluidizat.

— La viteze încă mai mari ale gazului, stratul se găsește în stare de agitație din ce în ce mai intensă; bule mari de gaz străbat stratul fluidizat, antrenînd praf fin. Delimitarea cu faza gazoasă superioară devine, din această cauză, difuză. În această stare de *fluidizare turbulentă* — stratul are aspectul unui lichid în fierbere, care îi justifică denumirea de *strat fierbător*. La valori mici ale raportului dintre diametrul și înălțimea recipientului se produc „pistonări” rezultate din reunirea mai multor bule de gaz într-un piston gazos, care ridică temporar o porțiune a stratului la o mică înălțime; după scurt timp, cînd pistonul gazos se destramă, porțiunea de strat ridicată cade, reunindu-se cu restul stratului. În stratul fluidizat apar și fenomene de *canalizare*, cînd gazul trece preferențial prin canale formate înăuntrul stratului.

— Cînd viteza gazului atinge valori la care forța de frecare dintre gaz și granule întrece greutatea granulelor, ele sînt antrenate de gaz; se trece în domeniul vitezelor pentru *transportul pneumatic*.

În fig. 31.1 este reprezentată, în coordonate logaritmice, variația pierderii de presiune la trecerea gazului printr-un strat granular; la viteze mici, pierde-

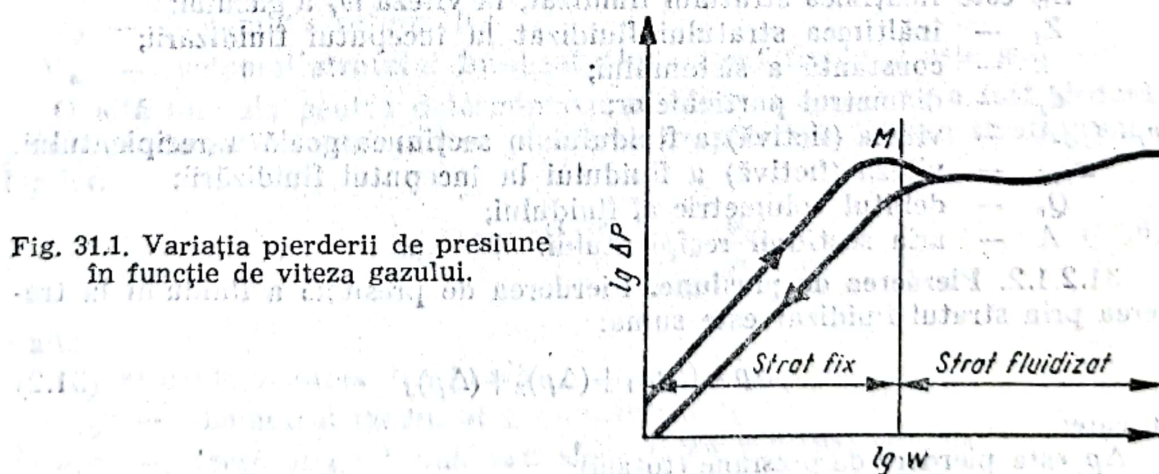


Fig. 31.1. Variația pierderii de presiune în funcție de viteza gazului.

rea de presiune crește cu creșterea vitezei și atinge o valoare maximă (punctul M) ceva mai mare decât cea a presiunii rezultate din greutatea stratului; urmează apoi o mică scădere a presiunii, explicată prin rearanjarea stratului la începutul fluidizării. Pierdere de presiune se menține apoi practic constantă; la viteze mari se observă o creștere a pierderii de presiune, datorată frecării gazului de pereții recipientului și agitării din ce în ce mai puternice (ciocniri

între granule și între granule și perete). Ramura inferioară a curbei din fig. 31.1 reprezintă variația pierderii de presiune când viteza gazului scade (treccrea de la strat fluidizat la strat fix). La o anumită viteză a gazului, pierderea de presiune este mai mică când se trece de la stratul fluidizat la stratul fix, din cauză că granulele își păstrează aranjamentul corespunzător minimului de rezistență, ceea ce se dovedește și prin faptul că, la o nouă creștere a vitezei, creșterea de presiune urmează ramura inferioară a curbei.

Când fluidizarea se face cu un lichid, se întâlnesc fenomene asemănătoare celor ale fluidizării cu gaz. Totuși, la fluidizarea cu lichide se observă o uniformizare mai mare a stratului, lipsa pistonărilor și atenuarea importantă a canalizărilor.

31.2. Considerații teoretice

31.2.1. Dinamica stratului fluidizat

Stratul fluidizat este un strat hidrodinamic complicat; considerațiile teoretice se lovesc de dificultăți, mai cu seamă din cauza mărimii și forme variate ale granulelor și din cauza drumului sinuos, rău definit, al fluidului prin strat. În general se recurge la corelări pe baza datelor experimentale.

31.2.1.1. **Expandarea stratului.** După începutul fluidizării, expandarea stratului corespunde ecuației:

$$\frac{Z_w - Z_t}{Z_w} = \frac{k}{d_p^{0,5}} (w_f - w_{f,t}) \quad (31.1)$$

în care:

- Z_w — înălțimea stratului fluidizat, la viteza w_f a gazului;
- Z_t — înălțimea stratului fluidizat la începutul fluidizării;
- k — constantă a sistemului;
- d_p — diametrul particulelor;
- $w_f = Q_v/A$ — viteza (fictivă) a fluidului în secțiunea goală a recipientului;
- $w_{f,t}$ — viteza (fictivă) a fluidului la începutul fluidizării;
- Q_v — debitul volumetric al fluidului;
- A — aria secțiunii recipientului.

31.2.1.2. **Pierderea de presiune.** Pierderea de presiune a fluidului la trecerea prin stratul fluidizat este suma:

$$\Delta p = (\Delta p)_1 + (\Delta p)_2 + (\Delta p)_3 \quad (31.2)$$

în care:

- Δp este pierdere de presiune (totală);
- $(\Delta p)_1$ — pierderea de presiune provenită din frecarea dintre fluid și particulele fluidului;
- $(\Delta p)_2$ — pierderea de presiune provenită din frecarea dintre fluid și perețele recipientului;
- $(\Delta p)_3$ — pierderea de presiune provenită din ciocnirile dintre particule și din ciocnirile particulelor de perețele recipientului.

Pierderea de presiune $(\Delta p)_2$ este neglijabilă cînd raportul dintre înălțimea și diametrul stratului este mai mic decît zece; $(\Delta p)_3$ intervine în mod sensibil numai la viteze mari ale gazului ($Re > 10$), cînd agitația gazului este intensă.

Deoarece în timpul fluidizării, pierderea de presiune corespunde aproximativ greutateii stratului pe unitatea de arie a secțiunii, rezultă ecuația:

$$\Delta p = Z_w(1 - \varepsilon_w)(\rho_s - \rho_f)g = Z_0(1 - \varepsilon_0)(\rho_s - \rho_f)g \quad (31.3)$$

Cînd fluidul este un gaz, densitatea lui poate fi neglijată în raport cu densitatea solidului și ecuația (31.3) devine:

$$\Delta p = Z_w(1 - \varepsilon_w)\rho_s g = Z_0(1 - \varepsilon_0)\rho_s g \quad (31.4)$$

Fracțiile de goluri ε_w și ε_0 se calculează cu ecuațiile:

$$\varepsilon_w = \frac{V_w - \frac{P}{\rho_s g}}{V_w} \quad \text{și} \quad \varepsilon_0 = \frac{V_0 - \frac{P}{\rho_s g}}{V_0} \quad (31.5)$$

în ecuațiile (31.3)–(31.5):

- Z_0 este înălțimea stratului fix (cînd viteza fluidului este nulă);
- ε_0 — fracția de goluri în stratul fix;
- ε_w — fracția de goluri în fluidizat, cînd viteza fluidului este w_f ;
- w_f — viteza fictivă a fluidului, egală cu viteza fluidului în coloana goală;
- ρ_s — densitatea solidului (granulelor);
- ρ_f — densitatea fluidului;
- g — accelerația gravitațională;
- P — greutatea solidului din stratul fluidizat;
- V_0 — volumul stratului fix;
- V_w — volumul stratului fluidizat cînd viteza fluidului este w_f .

O altă formulă pentru determinarea pierderii de presiune a fost dedusă prin extinderea formulei pentru pierderea de presiune într-un strat granular fix:

$$\Delta p = 200 \frac{(1 - \varepsilon_w)^2}{\varepsilon_w^3} Z_w \frac{w_f \eta}{d_p^2 \psi^2} \quad (31.6)$$

unde:

- η este viscozitatea fluidului;
- d_p — diametrul mediu al granulelor;
- $\psi = s/a$ — factorul de formă sau sfericitatea granulelor;
- s — aria suprafeței sferei echivalente (de volum egal cu cel al granulei medii);
- a — aria suprafeței particulei medii.

Cînd nu sînt alte mijloace pentru determinarea sfericității particulelor se poate folosi diagrama lui Brownell, Dombrowski și Dickey [6] din fig. 31.2, pentru evaluarea sfericității în funcție de fracția de goluri.

Smirnov și Li De Ep [21] descompunând fenomenul complex al fluidizării în trei fenomene simple: 1) curgerea gazului prin stratul de material, 2) expandarea stratului și 3) menținerea stratului expandat, au dedus ecuația, criterială:

$$Eu = 8,58 Re^{-2,2} Ar G_1^{0,5} G_2^{0,33} G_3^{0,33} \quad (31.7)$$

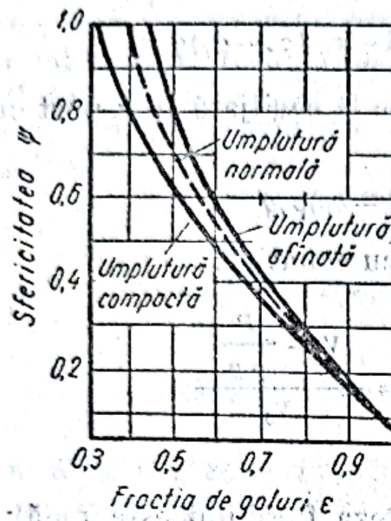


Fig. 31.2. Diagrama pentru evaluarea sfericității particulelor din fracția de goluri a unui strat granular.

în care:

$Eu = \Delta p / w_f^2 \rho g$ este numărul lui Euler, adimensional;

$Ar = Ga(\rho_s - \rho_g) / \rho_g$ — numărul lui Arhimede, adimensional;

$Ga = g d_s^3 / \nu^2$ — numărul lui Galileu, adimensional;

$G_1 = d_s / D$ — simplex geometric, adimensional;

$G_2 = Z_0 / D$ — simplex geometric, adimensional;

$G_3 = Z_w / D$ — simplex geometric, adimensional;

d_s — diametrul sferei echivalente (de volum egal cu volumul particulei medii), m;

D — diametrul recipientului, m;

ν — vîscozitatea cinematică, m^2/s ;

30.2.1.3. Viteza fluidului la începutul fluidizării. Din ecuațiile (31.4) și (31.6), se deduce viteza fluidului la începutul fluidizării:

$$w_{f,i} = \frac{1}{200} \frac{\epsilon_i^3}{1 - \epsilon_i} \psi^2 \frac{d_p^2 \rho_s g}{\eta} = K / \eta \quad (31.8)$$

unde:

$w_{f,i}$ este viteza fluidului (în recipientul gol), la începutul fluidizării;

ϵ_i — fracția de goluri la începutul fluidizării;

$K = \frac{g}{200} \frac{\epsilon_i^3}{1 - \epsilon_i} \psi^2 d_p^2 \rho_s$ — constantă depinzînd de structura stratului.

Importanța ecuației (31.8) constă, mai ales, în faptul că dă posibilitatea ca pe baza unei încercări de laborator executate de exemplu cu aer, dar cu aceleași granule, să se găsească viteza inițială de fluidizare într-o instalație industrială lucrînd cu un fluid oarecare.

31.3. Transferul termic în stratul fluidizat

Într-un strat fluidizat, căldura poate fi introdusă sau evacuată prin:

- fluidul fluidizat,
- pulberea de fluidizat,
- peretele recipientului în care se face fluidizarea,
- suprafețe calde sau reci introduse în stratul fluidizat,
- reacții chimice exo- sau endotermice în stratul fluidizat,
- procese fizice (de exemplu vaporizare) în stratul fluidizat.

Schimburi de căldură au loc:

- între perete și granulele care ating peretele,
- între două sau mai multe granule care se ating,
- între granule și fluid,
- între fluid și perete.

Peretele cald sau rece poate fi peretele exterior al fluidizorului sau suprafețe introduse în interiorul stratului în scopul încălzirii sau răcirii (serpentine, țevi, radiatoare).

Dacă se ține seamă de complexitatea fenomenului, de marele număr de factori care intervin și de agitatea intensă din interiorul stratului fluidizat — insuficient cunoscută și greu de evaluat cantitativ — se poate aprecia dificultatea deducerii reacțiilor pentru transferul termic, adică a coeficientului α din ecuația generală:

$$Q = \alpha A(t_f - t_p) \quad (31.9)$$

în care:

Q este căldura transmisă în unitatea de timp de suprafața caldă;

α — coeficientul parțial de transfer termic;

A — aria suprafeței calde sau reci, exterioară sau interioară;

t_f — temperatura stratului fluidizat;

t_p — temperatura suprafeței.

Au fost propuse numeroase ecuații empirice și numeroase modele pentru mecanismul transferului de căldură.

Următoarele ecuații reprezintă corelări ale celor mai bune determinări existente:

a) Pentru schimbul de căldură prin peretele exterior al fluidizorului [9]:

$$Nu = 0,55 \left(\frac{D}{Z}\right)^{0,65} \left(\frac{D}{d_p}\right)^{0,17} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho_g} \frac{c_s}{c_g}\right)^{0,25} (Re)^{0,80} \quad (31.10)$$

b) Pentru schimbul de căldură prin suprafețe interioare [25]:

$$(Nu)_p \frac{1}{1-\varepsilon} \left(\frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}\right)^{0,43} = 0,33 C_R (Re)_p^{0,23} \left(\frac{c_s}{c_g}\right)^{0,80} \left(\frac{\rho_s}{\rho_g}\right)^{0,66} \quad (31.11)$$

În ecuațiile (31.10) și (31.11):

$Nu = \alpha D / \lambda_g$ este numărul lui Nusselt raportat la diametrul fluidizorului;

$(Nu)_p = \alpha d_p / \lambda_g$ — numărul lui Nusselt raportat la diametrul particulei;

$Re = DG / \eta A$ — numărul lui Reynolds raportat la diametrul fluidizorului;

$(Re)_p = d_p G / \eta A$ — numărul lui Reynolds, raportat la diametrul particulei;

D — diametrul fluidizorului;

- d_p — diametrul mediu al particulelor;
 Z — grosimea (înălțimea) stratului fluidizat;
 ε — fracția de goluri a stratului fluidizat;
 ρ_s — densitatea solidului (granulelor);
 ρ_g — densitatea gazului (sau lichidului);
 c_s — căldura masică a solidului;
 c_g — căldura masică a gazului (sau lichidului);
 G — debitul de masă al gazului (sau lichidului);
 $A = \pi D^2/4$ — aria de masă a gazului (sau lichidului);
 C_R — corecția pentru poziția excentrică a suprafeței interioare de încălzire sau răcire, în fracție de R_i/R_T , cu valorile:

R_i/R_T	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
C_R	1,0	1,47	1,67	1,73	1,76	1,72	1,66	1,57

R_i — distanța radială a tubului încălzitor sau răcitor, față de axa fluidizorului;
 $R_T = D/2$ — raza fluidizorului.

Transferul termic în stratul fluidizat se caracterizează prin:

- uniformitatea temperaturii în volumul stratului;
- valori ridicate, de 10–70 mai mari decât în stratul fix;
- gradienti importanți de temperatură există numai la intrarea fluidului și în imediata apropiere a suprafețelor de schimb de căldură.

c) Pentru schimbul de căldură fluid-particule, Ruckenstein și Teoreanu [18], studiind dinamica stratului fluidizat și mecanismul transferului termic, au stabilit ecuațiile (31.12) și (31.13) pentru fluidizarea omogenă (când fracția de goluri este uniformă în strat); fluidizarea omogenă se întâlnește mai cu seamă la fluidizarea cu lichide:

$$- \text{Cînd } Re \cdot Ar^{-0,4} < 2,15, Nu = 0,426 Re^{0,30} Pr^{1/3} Ar^{0,17} \quad (31.12)$$

$$- \text{Cînd } Re \cdot Ar^{-0,4} > 2,15, Nu = 0,943 Re^{-1} Pr^{1/3} Ar^{0,69} \quad (31.13)$$

Valoarea maximă a coeficientului de transfer corespunde vitezei fluidului care satisface ecuația:

$$Re \cdot Ar^{0,40} = 2,15 \quad (31.14)$$

În aceste ecuații, pe lângă notațiile de la pag. 241 și 242,

- $Nu = \alpha d_p / \lambda$ — numărul lui Nusselt;
 $Re = w d_p / \nu$ — numărul lui Reynolds;
 $Pr = \nu / a$ — numărul lui Prandtl;
 $Ar = \frac{d^3 g}{\nu^2} \frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l}$ — numărul lui Arhimede;
 α — coeficientul de transfer fluid-particulă din ecuația $q = \alpha(t_p - t_f)$;
 q — căldura transmisă în unitatea de timp prin unitatea de arie de contact fluid-particulă;
 t_p — temperatura particulelor, considerată temperatura din strat;

- t_f — temperatura fluidului, măsurată la ieșirea din stratul fluidizat;
 d_p — diametrul mediu al particulelor;
 w — viteza (fictivă) a fluidului în tubul gol;
 g — accelerația gravitațională;
 ρ_s — densitatea solidului (granulelor);
 $\alpha, \lambda, \nu, \rho_l$ sînt notațiile obișnuite pentru constantele fizice ale fluidului.

31.4. Transferul de masă în stratul fluidizat

Dintre încercările de corelare a rezultatelor experimentale pentru transferul de masă în strat fluidizat este interesantă lucrarea lui *Chu* și colaboratorii [7], care reușesc să prindă într-o singură corelație atât stratul fix cît și stratul fluidizat. Corelația este prezentată într-o diagramă (fig. 31.3) cu coordonatele:

abscisa: $(Re)_m = \frac{d_p G}{A \eta (1 - \epsilon)}$; ordonata: $j_d = \frac{k}{w_f} (Sc)^{2/3}$

$(Re)_m$ este numărul lui *Reynolds* modificat;

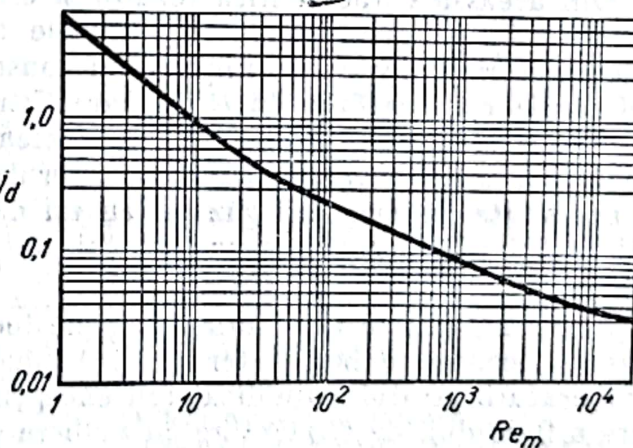
d_p — diametrul mediu al particulelor, raportat la suprafață = diametrul sferei cu aria egală cu aria medie a particulelor;

G — debitul de masă al fluidului;

A — aria secțiunii transversale a stratului;

η — viscozitatea;

Fig. 31.3. Corelarea lui *Chu* și colaboratorii pentru transferul de masă în straturi fixe și fluidizate.



ϵ — fracția de goluri;

j_d — factorul j pentru difuziune (transferul de masă, v. 32.3.3);

k — coeficientul transferului de masă;

w_f — viteza fluidului (fictivă), în coloana goală;

Sc — numărul lui *Schmidt*.

Liniile diagramei din figura 31.3 corespund ecuațiilor:

$$j_d = 5,7 (Re)_m^{-0,78} \quad \text{pentru } 1 < (Re)_m < 30$$

$$j_d = 1,77 (Re)_m^{-0,44} \quad \text{pentru } 30 < (Re)_m < 5\,000.$$

Corectarea se aplică atât la fluidizarea cu gaze cât și cu lichide și acoperă domenii relativ largi ale variabilelor: ϵ între 0,25 și 0,97, d_p între 0,75 și 12,5 mm, Sc între 0,6 și 1 400.

31.5. Aplicațiile fluidizării

31.5.1. Avantajele și dezavantajele fluidizării

Numeroasele și importante aplicații ale fluidizării în tehnologia chimică și alte industrii (metalurgică, petrolieră, materiale de construcție) sînt rezultatele caracteristicilor remarcabile ale acestei tehnici.

În tabelul 31.1 sînt prezentate avantajele și inconvenientele fluidizării, grupate după caracteristicile din care ele provin.

Cîteva dintre aceste caracteristici pot fi considerate primare:

31.5.1.1. Caracterul pseudolichid al stratului fluidizat. Această caracteristică simplifică aparatura de fluidizare și permite transportul simplu al pulberii prin conducte, deversoare, alimentatoare, dozatoare și aparate de măsurare. Triplul rol al pulberii — reactant, catalizator, purtător de căldură — mărește mult posibilitățile de aplicare ale fluidizării. Pentru îndeplinirea acestor roluri, pulberea poate fi transportată, recirculată, încălzită sau răcită, distribuită în unul sau mai multe aparate. Ca urmare, marea majoritate a aplicațiilor fluidizării sînt procese tehnologice continue, în regim staționar, de mare producție și producție specifică, ușor de automatizat.

Din această caracteristică rezultă și cîteva inconveniente: 1) necesitatea mărunțirii solidului, așa încît granulele să se încadreze într-un interval granulometric convenabil, implică un consum de energie mai mare decît în procedeele cu strat fix, 2) expandarea stratului reduce concentrația solidului și aria solidului raportată la unitatea de volum (acești factori influențează dezavantajos valoarea coeficienților de transport de căldură și de masă), 3) necesitatea alimentării gazului cu un debit impus de realizarea stratului fluidizat implică recircularea gazului de reacție — uneori cu temperaturi înalte.

31.5.1.2. Amestecarea intensă. Amestecarea intensă are efecte avantajoase: 1) contactul bun — termic și de masă — între faze, 2) uniformizarea temperaturii stratului fluidizat (cu excepția vecinătății locurilor de introducere a fluidului, de alimentare cu pulbere și din imediata apropiere a suprafețelor calde sau reci, unde gradientii de temperatură sînt mari); controlul comod al temperaturii (măsurare, reglare) și uniformitatea temperaturii sînt în special importante pentru reacțiile catalitice sau necatalitice la care temperaturi mai mici sau mai mari decît cea prescrisă avantajează reacții secundare nedorite.

În stratul fluidizat se realizează coeficienți parțiali de transfer termic de 10—70 ori mai mari decît în stratul fix, cauza principală fiind agitarea intensă a stratului fluidizat.

Efectele dezavantajoase ale amestecării intense în stratul fluidizat sînt: 1) neegalitatea duratei de trecere a particulelor prin aparatul de fluidizare,

2) imposibilitatea de a beneficia de avantajele contracurentului, 3) aglomerarea particulelor sau 4) mărunțirea granulelor, 5) antrenarea prafului de către curentul de fluid, 6) segregarea granulelor mari sau cu densitate mai mare în partea inferioară a stratului, 7) apariția pistonărilor și canalizărilor,

Tabelul 31.1

Avantajele și inconvenientele stratului fluidizat

Avantaje	Inconveniente
Caracteristici dinamice	
Caracterul pseudolichid al sistemului Transportul comod al solidului Amestecarea intensă	Lipsa contracurentului între faze Neuniformitatea duratei de contact Debitul fluidului impus de condițiile fluidizării Aglomerări de particule Mărunțirea granulelor Antrenarea prafului Pistonări și canalizări dăunătoare
Caracteristici termice	
Suprafața mare de contact fluid-solid Coeficienți mari de transfer termic Temperatură uniformă Suprafețe mici de încălzire sau răcire Control ușor al temperaturii Pulberea ca purtător de căldură	Eroziunea suprafețelor de încălzire sau de răcire
Caracteristici de transfer de masă	
Suprafață mare de contact fluid-solid	Coeficienți relativ mici de schimb de masă Durată neegală de contact
Caracteristici chimice	
Granulele cu rol de catalizator Granulele cu rol de reactant Evitarea reacțiilor secundare	Durată neegală de contact Dificultăți la realizarea conversiilor mari Prezența fluidului inițial sau de recirculare
Alte caracteristici	
Procedeu continuu în regim staționar Productivitate mare (pe metrul cub de apă-rat) Producție mare Posibilitatea automatizării	Energie consumată pentru suflarea lichidului Necesitatea mărunțirii solidului Energie consumată la mărunțire

care reduc eficacitatea contactului între faze, 8) eroziunea pereților, suprafețelor de încălzire sau răcire și a dispozitivelor auxiliare (alimentare, evacuare, instrumente de măsurare).

Metodele de realizare a contactului între o fază solidă (granule) și un fluid variază între două extreme (teoretice):

— *stratul mobil*, în care granulele fazei solide înaintează uniform (ca un dop): durata de contact cu fluidul este egală pentru toate granulele, realizarea echi- sau contracurentului este, practic, perfectă;

— *amestecarea ideală*, în care granulele și fluidul sînt amestecate atît de intens încît durata de staționare a unei granule variază stocastic între zero și infinit; nu se poate vorbi decît de o valoare medie a duratei de staționare (de contact), DMS.

Contactul solid-fluid în stratul fluidizat se situează între două extreme: mai apropiat de extrema stratului mobil (pentru stratul cu valori mari ale raportului înălțime/diametru) și aproape de extrema amestecării ideale (pentru valori mai mici ale raportului înălțime/diametru).

Lipsa posibilității de a realiza mișcarea în contracurent a fazelor se resimte mai cu seamă atunci cînd reacția din stratul fluidizat trebuie să aibă conversii mari. Atenuarea dezavantajelor rezultate din lipsa contracurentului se obține prin mărirea raportului (înălțime/diametru) sau prin fracționarea stratului fluidizat (aparate cu etaje, cu șicane).

31.5.1.3. Aria mare de contact. Suprafața mare de contact între pulbere (sau granule) și fluid asigură productivitatea mare a stratului fluidizat în aplicațiile industriale bazate pe schimbul de căldură și schimbul de masă.

31.5.2. Aplicațiile industriale ale fluidizării

Fluidizarea este prezentă în mai toate operațiile tehnologice bazate pe contactul între o fază solidă și o fază fluidă:

- reacții chimice necatalitice și catalitice, exoterme și endoterme;
- transfer termic (încălzire, răcire), control riguros al temperaturii;
- amestecare, dizolvare;
- clasificare, segregare;
- mărunțire;
- aglomerare, granulare;
- uscare;
- adsorbție, desorbție;
- acoperiri, acoperiri succesive.

Exemple de procese industriale în strat fluidizat:

— *în industria chimică anorganică*: prăjirea piritei, obținerea sulfaților, a acidului clorhidric, tetrafluorurii de uraniu, cianamiei de calciu, oxiclururii de fosfor, oxidului de carbon din metan, uscarea și calcinarea bicarbonatului de sodiu;

— *în industria chimică organică*: obținerea cloroformului, a tetraclorurii de carbon, anhidridei ftalice, aldehidelor alifactice, hidratului de hidrazină, butadienei din alcool etilic, uscarea policlorurii de vinil;

— în industria cărbunelui și lemnului: semicocsificarea cărbunelui¹, hidrogenarea cărbunilor, uscarea, gazificarea și pirogenarea cărbunilor, obținerea cărbunelui activ, distilarea deșeurilor de lemn;

— în industria petrolieră: cracarea catalitică, sinteza Fischer-Tropsch, separarea gazelor de sondă prin adsorbție;

— în industria materialelor de construcție: arderea calcarului, fabricarea cimentului, arderea gipsului, uscarea, sortarea și arderea dolomitei;

— în industria metalurgică: prăjirea cenușii de pirită, prăjirea minereului de stibiu, reducerea minereurilor de fier la magnetită;

— alte aplicații: purificarea aerului, transportul pulberilor.

31.6. Aparare de fluidizare

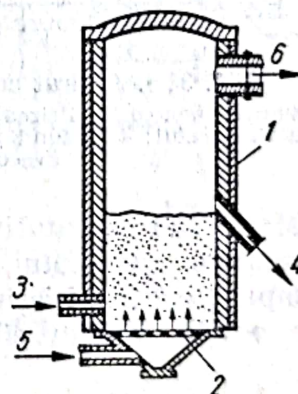
Deși au multe detalii constructive caracteristice fiecărei aplicații, aparatele de fluidizare pot fi clasificate în cinci tipuri principale: a) aparate simple cu un singur strat fluidizat, b) aparate cu șicane, c) aparate cu straturi etajate, d) aparate cu recircularea pulberii și e) aparate cu strat străpuns.

31.6.1. Aparare simple cu un singur strat fluidizat

Aceste aparate (fig. 31.4) sînt formate dintr-o manta metalică (căptușită cu materiale refractare cînd se lucrează la temperaturi înalte), cu patru deschideri: 1) pentru alimentare cu pulbere (de obicei alimentare cu transportor

Fig. 31.4. Aparat cu un singur strat fluidizat:

1 — mantaua aparatului; 2 — placă perforată; 3 — transportor elicoidal pentru alimentare cu pulbere; 4 — deversor pentru evacuarea produsului; 5 — racord pentru intrarea gazului; 6 — racord pentru ieșirea gazului.



elicoidal), 2) pentru evacuarea pulberii (un deversor în partea opusă deschiderii de alimentare), 3) pentru introducerea și 4) pentru ieșirea fluidului. În partea inferioară a spațiului de fluidizare este un grătar, o placă perforată sau alt dispozitiv pentru susținerea stratului fluidizat și pentru repartizarea fluidului în strat. Încălzirea sau răcirea stratului se face fie indirect, prin țevi introduse în stratul fluidizat, fie direct, prin introducerea de combustibil gazos sau lichid plus aer (pentru încălzire), vapori de apă sau apă de răcire în strat. Separarea prafului sau pulberii antrenate de gaz se face, de obicei, cu ajutorul cicloanelor interioare și exterioare, completate — cînd este nece-

¹ Realizată în România de un colectiv condus de Prof. Dumitru Ionescu.

sar — cu alte, separatoare de praf (filtre sau saci, filtre electrice, scrubere); uneori se montează unul sau mai multe cicloane (două sau trei, în serie) în interiorul aparatului de fluidizare, pulberea separată este readusă în stratul fluidizat prin conductele inferioare ale cicloanelor, care pătrund adânc în strat.

31.6.2. Aparate cu șicane

Pentru a ameliora uniformitatea duratei de staționare a granulelor în aparat și pentru a permite controlul intermediar al procesului au fost construite aparate de fluidizare cu șicane.

În fig. 31.5 este schițat un uscător în strat fluidizat, cu patru compartimente¹, în care temperatura și umiditatea pot fi controlate în timpul pro-

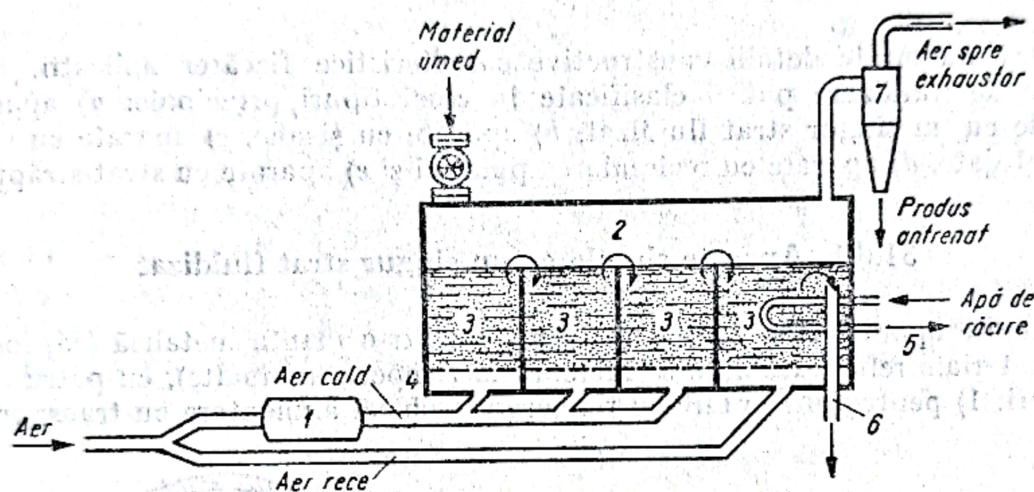


Fig. 31.5. Aparat cu șicane pentru uscare în strat fluidizat:

1 — calorifer pentru încălzirea aerului; 2 — fluidizatorul uscător; 3 — compartimentele fluidizatorului; 4 — fund poros sau perforat; 5 — răcitor; 6 — deversor pentru evacuarea produsului; 7 — ciclon.

cesului. Materialul mărunțit trece succesiv — în stare fluidizată — prin compartimentele aparatului, deversînd peste șicane (pereții despărțitori dintre compartimente) și ieșind prin deversorul de evacuare. Pulberea antrenată este oprită într-un ciclon.

31.6.3. Aparate cu straturi etajate

Aceste aparate se deosebesc de cele anterioare prin existența a două sau mai multe straturi de pulbere fluidizată și a unor deversoare prin care pulberea trece dintr-un strat (etaj) în cel imediat inferior, în timp ce gazul fluidizat străbate straturile de jos în sus (fig. 31.6).

Aparatele de fluidizare cu straturi etajate sînt folosite:

— pentru utilizarea rațională a căldurii pe principiul contracurentului; în stratul superior, pulberea este preîncălzită prin căldura gazelor calde înainte

¹ Chemical engineering, 73, nr. 20, 1966, p. 86

de evacuarea lor, iar, în stratul inferior, pulberea caldă cedează căldura pentru preîncălzirea gazului (aerului) înainte de combustie; gazele și pulberea trec prin fluidizor în contracurent;

— în procesele chimice și fizice în care se cere un grad ridicat de transformare;

— în procesele chimice care pretind o uniformizare a duratei de staționare.

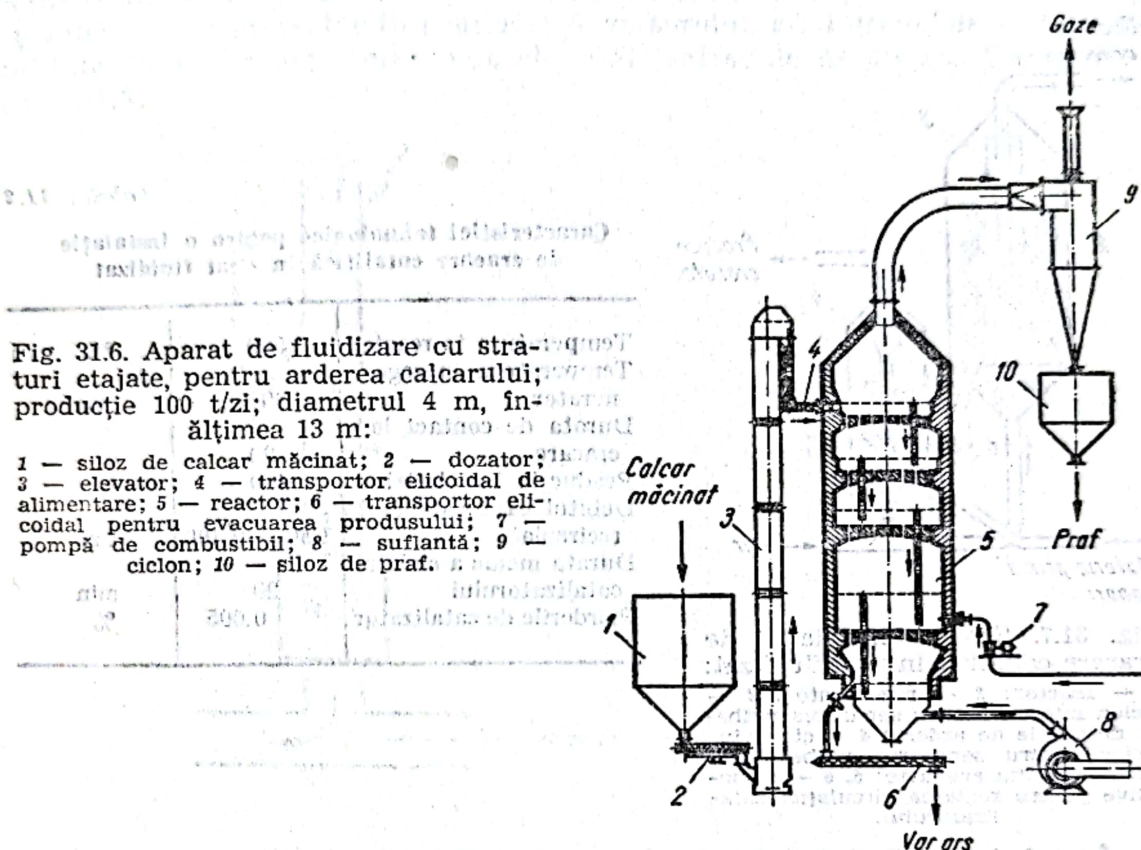


Fig. 31.6. Aparat de fluidizare cu straturi etajate, pentru arderea calcarului; producție 100 t/zi; diametrul 4 m, înălțimea 13 m:

1 — siloz de calcar măcinat; 2 — dozator; 3 — elevator; 4 — transportor elicoidal de alimentare; 5 — reactor; 6 — transportor elicoidal pentru evacuarea produsului; 7 — pompă de combustibil; 8 — suflantă; 9 — ciclon; 10 — siloz de praf.

31.6.4. Aparate cu recircularea pulberii

Recircularea pulberii este necesară când pulberea are și rol de purtător de căldură sau când, pulberea avînd și rol de catalizator, se impune regenerarea ei periodică. Pulberea parcurge un circuit închis între reactor și regeneratorul pentru încălzire și/sau regenerare.

31.6.4.1. Cracarea catalitică în strat fluidizat este aplicația principală a acestor aparate; pulberea recirculată are rol de catalizator și de purtător de căldură. În fig. 31.7 este reprezentată schema simplificată a instalației; elementele principale sînt reactorul și regeneratorul. În reactor, gazele inițiale (materia primă), formate dintr-un amestec de hidrocarburi grele, fluidizează pulberea de catalizator și reacționează cu formare de hidrocarburi ușoare și carbon; după ce trece printr-un ciclon interior, în care se separă pulberea de catalizator antrenată, curentul de gaze iese din reactor și este condus la instalația de fracționare. Carbonul format prin reacție se depune,

în cea mai mare parte, pe granulele catalizatorului micșorându-i eficacitatea. Pe de altă parte, din cauza reacției endoterme, catalizatorul se răcește. De aceea catalizatorul trece în regeneratorul instalației, în care catalizatorul este transportat pneumatic. Regenerarea constă în arderea, cu aer, a carbonului depus pe granule, prin această operație — tot în strat fluidizat — catalizatorul este și încălzit; el este readus în reactor tot prin transport pneumatic, împreună cu gazul de cracat.

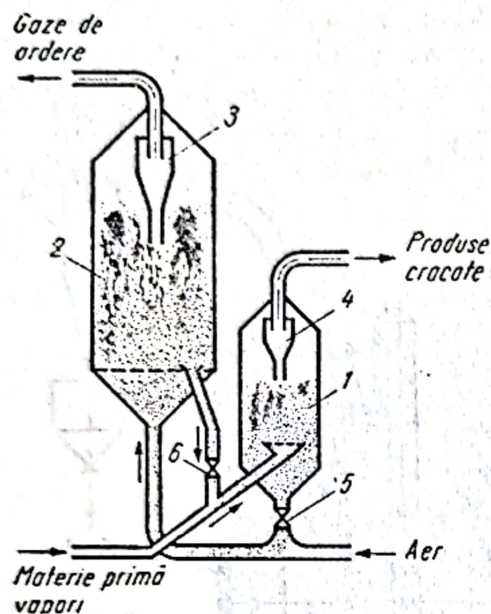


Fig. 31.7. Schema instalației de cracare catalitică în strat fluidizat:

1 — reactor; 2 — regenerator; 3 — ciclon interior pentru separarea pulberii de gazele de ardere; 4 — ciclon interior pentru separarea pulberii din gazele cracate evacuate; 5, 6 — dispozitive pentru reglarea circulației catalizatorului.

Caracteristici tehnologice pentru o instalație de cracare catalitică în strat fluidizat

Temperatura în reactor	500	°C
Temperatura în regenerator	600	°C
Durata de contact la cracare	20	s
Producția instalației	2 400	t/zi
Debitul catalizatorului recirculat	1 500—2 400	t/zi
Durata medie a ciclului catalizatorului	20	min
Pierderile de catalizator	0,005	%

În tabelul 31.2 sînt date cîteva caracteristici tehnologice pentru o instalație de cracare catalitică în strat fluidizat.

Variația de temperatură, chiar în marile instalații cu strat fluidizat de 6 m înălțime și 14 m diametru, este de numai aproximativ trei grade.

31.6.5. Observații generale

În toate aparatele menționate mai sus o atenție specială trebuie acordată atât fluidizatorului cît și anexelor sale. Astfel:

— înălțimea spațiului liber, deasupra stratului fluidizat, să fie suficient de mare pentru ca praful mai mare să aibă timp să se depună și pentru ca reacțiile care continuă în acest spațiu să se termine;

— gazul pătrunde în stratul fluidizat prin distribuitorul de gaz; acesta are rolul de a susține stratul și de a repartiza gazul cît mai uniform pe secțiunea transversală a fluidizatorului; distribuitoarele de gaz pot fi în formă de grătare metalice plane, concave sau convexe, găurite sau cu fante paralele sau concentrice, sau bolți ceramice cu găuri și deversoare cilindrice; există și fluidi-

în cea mai mare parte, pe granulele catalizatorului micșorându-i eficacitatea. Pe de altă parte, din cauza reacției endoterme, catalizatorul se răcește. De aceea catalizatorul trece în regeneratorul instalației, în care catalizatorul este transportat pneumatic. Regenerarea constă în arderea, cu aer, a carbonului depus pe granule, prin această operație — tot în strat fluidizat — catalizatorul este și încălzit; el este readus în reactor tot prin transport pneumatic, împreună cu gazul de cracat.

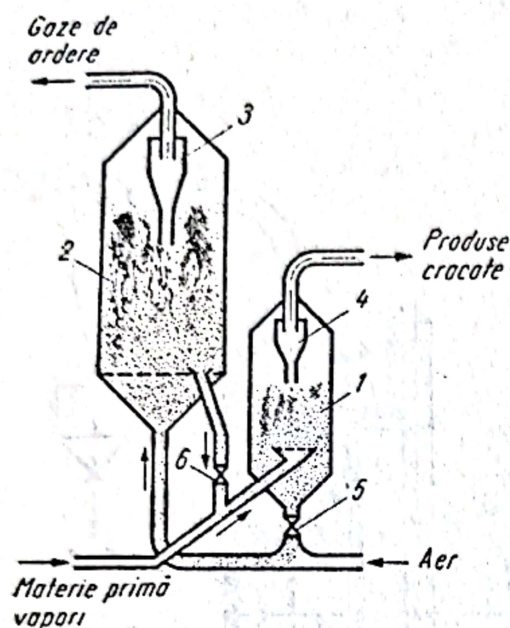


Fig. 31.7. Schema instalației de cracare catalitică în strat fluidizat: 1 — reactor; 2 — regenerator; 3 — ciclon interior pentru separarea pulberii de gazele de ardere; 4 — ciclon interior pentru separarea pulberii din gazele cracate evacuate; 5, 6 — dispozitive pentru reglarea circulației catalizatorului.

Tabelul 31.2

Caracteristici tehnologice pentru o instalație de cracare catalitică în strat fluidizat

Temperatura în reactor	500	°C
Temperatura în regenerator	600	°C
Durata de contact la cracare	20	s
Producția instalației	2 400	t/zi
Debitul catalizatorului recirculat	1 500—2 400	t/zi
Durata medie a ciclului catalizatorului	20	min
Pierderile de catalizator	0,005	%

În tabelul 31.2 sînt date cîteva caracteristici tehnologice pentru o instalație de cracare catalitică în strat fluidizat.

Variația de temperatură, chiar în marile instalații cu strat fluidizat de 6 m înălțime și 14 m diametru, este de numai aproximativ trei grade.

31.6.5. Observații generale

În toate aparatele menționate mai sus o atenție specială trebuie acordată atât fluidizatorului cît și anexelor sale. Astfel:

— înălțimea spațiului liber, deasupra stratului fluidizat, să fie suficient de mare pentru ca praful mai mare să aibă timp să se depună și pentru ca reacțiile care continuă în acest spațiu să se termine;

— gazul pătrunde în stratul fluidizat prin distribuitorul de gaz; acesta are rolul de a susține stratul și de a repartiza gazul cît mai uniform pe secțiunea transversală a fluidizatorului; distribuitorii de gaz pot fi în formă de grătare metalice plane, concave sau convexe, găurite sau cu fante paralele sau concentrice, sau bolți ceramice cu găuri și deversoare cilindrice; există și fluidi-

zoare fără distribuitor de gaz, în acest caz partea inferioară a aparatului este conică (cu generatoare curbe), iar distribuția se face prin granulele (mai mari) ale stratului fluidizat (din partea lui inferioară);

— alimentatoarele și dozatoarele de tipuri cunoscute (elicoideale, compartimentate, cu taler rotativ, vibratoare etc.) vor fi construite ținând seamă de presiunea din fluidizator (de exemplu cu rezervor de alimentare sub presiune);

— evacuarea granulelor se face prin *deversoare*; pentru a antrena spre ieșire granulele și — totodată — pentru a evita ieșirea gazului din fluidizor, se suflă un gaz protector în conducta deversorului, când granulele sînt transportate la o distanță mai mare ele sînt antrenate de un gaz transportor (fig. 31.8).

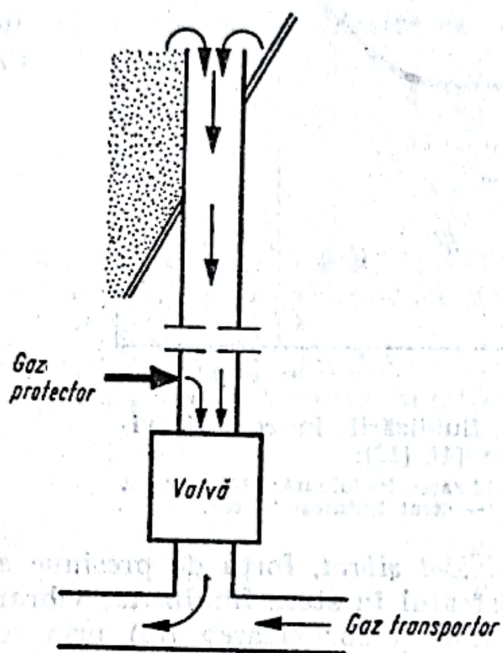


Fig. 31.8. Deversor.

31.7. Variante ale fluidizării

31.7.1. Vibrarea stratului fluidizat

Față de rezultatele bune ale aplicării vibrațiilor în operațiile de transfer, au fost cercetate intens, teoretic, experimental și aplicativ, efectele vibrării stratului fluidizat, [3], [12], [14].

Vibrarea stratului fluidizat poate fi realizată prin: 1) vibrarea plăcii de distribuție a gazului în strat, 2) vibrarea unor agitatoare, încălzitoare sau răcitoare introduse în strat, 3) vibrarea orizontală sau, mai cu seamă, verticală a întregului fluidizor [12].

Diagrama fluidizării în condiții vibrante (fig. 31.9) diferă de diagrama fluidizării normale (fig. 31.1).

Diferențele introduse prin vibrare stratului apar ca efect al suprapunerii forțelor (verticale, alternative, periodice) de vibrare peste forțele (constante) de presiune ale gazului de fluidizare.

Principalele diferențe sînt:

— viteza minimă de fluidizare $w_{m,v}$ a stratului vibrat este mai mică, deseori mult mai mică, decît viteza minimă de fluidizare w_m a stratului ne-vibrat;

— prin cumulara efectelor forței de vibrație F_v și a forței de presiune F_p apare, între $w_{m,v}$ și w_m , domeniul III de *vibrofluidizare*;

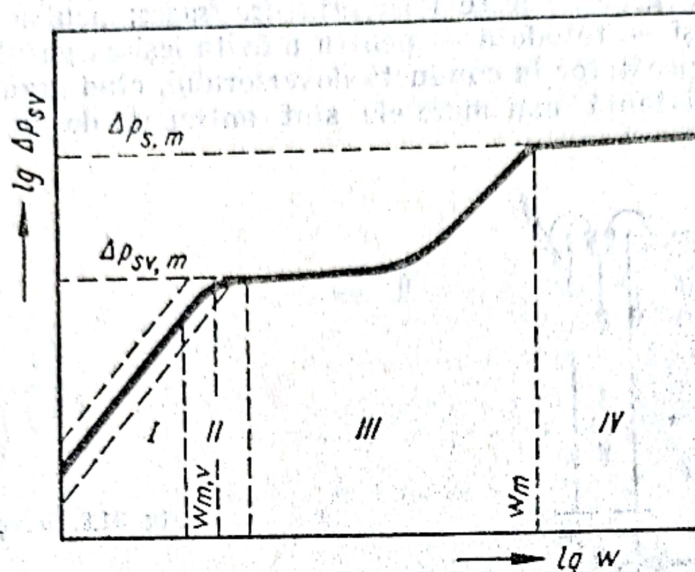


Fig. 31.9. Diagrama fluidizării în condiții vibrante, [4], [12]:

I — strat fix; II — fluidizare incipientă; III — strat vibrofluidizat; IV — strat fluidizat vibrat.

— în domeniul IV, de *strat fluidizat vibrat*, forța de presiune a gazului este capabilă, singură, să mențină stratul în stare fluidizată, vibrația realizează îmbunătățirea calității stratului (omogenizarea lui) prin reducerea, pînă la dispariție, a bulelor de gaz;

— căderea de presiune $\Delta p_{s,v,m}$ (corespunzătoare la $w_{m,v}$) este mult mai mică decît căderea la presiune $\Delta p_{s,m}$ (corespunzătoare la w_m); între cele două căderi de presiune este relația, [4], [12]:

$$\Delta p_{s,v,m} = \Delta p_{s,m} \left(\frac{a\omega^2}{g} \right)^{-m_0}$$

$$m_0 = 0,15 + 2,417 (d_p - \rho_p)$$

în care:

$a\omega^2/g$ este raportul dintre accelerația vibrațională și accelerația gravitațională;

a — amplitudinea vibrațiilor;

ω — frecvența vibrațiilor;

m_0 — exponentul raportului accelerațiilor;

d_p — diametrul particulelor;

ρ_p — densitatea particulelor.

Aceste schimbări, introduse prin vibrarea stratului fluidizat, aduc modificări în starea și structura stratului, modificări din care rezultă importante avantaje industriale.

1) Starea unui strat fluidizat (nevibrat) poate varia numai între cele două limite ale vitezei gazului fluidizat: viteza minimă de fluidizare w_m și viteza de antrenare w ; această limitare restrânge unele aplicații ale fluidizării. Prin vibrarea stratului, domeniul util al vitezelor este mult lărgit: viteza minimă devine $w_{m,v}$ (mult mai mică decât w_m), iar limita superioară este lărgită prin dispariția bulelor de gaz, care contribuiau la antrenarea particulelor fine.

2) Agitația locală crește cu gradul de fluidizare $w/w_{m,v}$ și cu accelerația vibratoare $a\omega^2$ realizând intensificări mari ale fenomenelor de transport. Se obțin, de exemplu, valori de 400–4 000 kW/(m²·K) (aprox. 10–1 000 kcal/m²·h·K) pentru coeficientul α de transfer termic gaz-particulă față de numai 4–400 kW/(m²·K) în stratul fluidizat nevibrat.

3) Intensificarea proceselor de transfer mai este datorată și omogenizării stratului prin vibrație. Omogenizarea se exprimă numeric prin indicele de omogenizare:

$$I_v = \frac{\xi_v - \xi'_v}{\xi_v} 100$$

unde:

I_v este indicele de omogenizare în stratul fluidizat vibrat %;

ξ_v — debitul de gaz care trece prin faza continuă a stratului fluidizat vibrat;

ξ'_v — fracțiunea din debitul de gaz care trece prin faza continuă a stratului fluidizat vibrat, sub formă de bule.

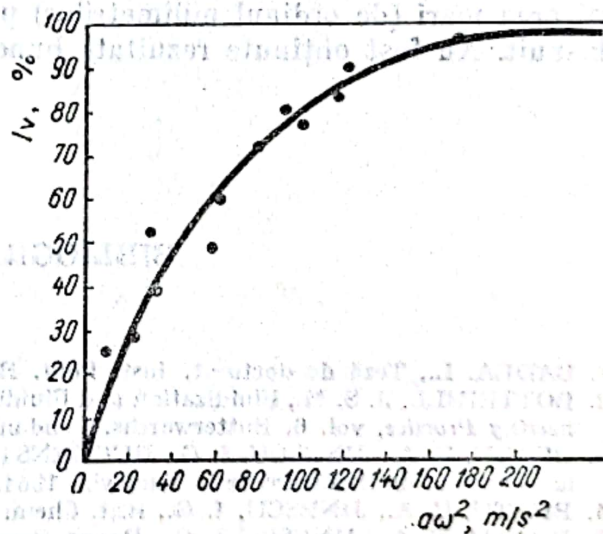


Fig. 31.10. Variația indicelui de omogenizare I_v în funcție de accelerația vibratoare $a\omega^2$, [12].

Variația factorului de omogenizare I_v , în funcție de accelerația vibratorie $a\omega^2$ este dată în fig. 31.10.

4) Scăderea importantă a presiunii gazului reduce mult energia necesară pentru introducerea gazului (unul din dezavantajele fluidizării).

31.7.2. Fluidizare cu strat străpuns

Stratul străpuns poate fi considerat ca o variantă a stratului fluidizat. Dacă într-o manta cu fund conic, plină cu granule, se injectează axial un curent de gaz, se formează în centrul mantalei un canal cu o concentrație mai

mică de granule; prin acest canal, granulele sînt ridicate către partea superioară a stratului. Granulele se întorc, în curent descendent, prin spațiul inelar dintre canalul străpuns central și peretele mantalei. La partea de jos a mantalei, aproximativ 70% din debitul gazului trece prin canalul străpuns, iar restul prin spațiul inelar; în secțiunile superioare, o fracțiune mai mare din debitul de gaz se dispersează în spațiul inelar; în secțiunile superioare, concentrația granulelor în canalul străpuns crește.

Mathur și Gishler recomandă următoarea formulă pentru viteza minimă de străpungere (viteza minimă a aerului pentru formarea stratului străpuns):

$$w_g = \frac{d_p}{D_c} \left(\frac{D_0}{D_c} \right)^{1/3} \sqrt{2gH \frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_f}} \quad (31.9)$$

în care:

- w_g este viteza minimă a gazului pentru străpungerea stratului;
- d_p — diametrul granulelor;
- D_c — diametrul coloanei (fluidizorului);
- D_0 — diametrul orificiului de intrare a gazului;
- g — accelerația gravitațională;
- H — înălțimea stratului granular;
- ρ_f — densitatea gazului;
- ρ_s — densitatea granulelor.

Stratul străpuns este recomandat pentru uscarea granulelor de dimensiuni prea mari (de ordinul milimetrilor) pentru a fi tratate în strat fluidizat obișnuit. Au fost obținute rezultate bune la uscarea griului.

BIBLIOGRAFIE

1. BADEA, L., Teză de doctorat, Inst. Polit. Buc., 1965.
2. BOTTERILL, J. S. M., Fluidization and Fluidized Beds. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 6, Butterworths, London, 1958.
3. BRATU, E. A., JINESCU, I. G., RUCKENSTEIN, E., Strat fluidizat vibrat. Comunicare la Congresul de fluidizare de la Varșovia, 1964.
4. BRATU, E. A., JINESCU, I. G., Brit. Chem. Eng. 16, 8, 1971, p. 691.
5. BRATU, E. A., JINESCU, I. G., Revue Roumaine de Chimie, Bucurest, 17, 1-2, 1972 p. 49.
6. BROWNELL, L. E., DOMBROWSKI, H. S., DICKEY, C. A. Chem. Eng. Progr. 46, 1950, p. 415.
7. CHU, J. C., KALIL, J., WATTEROTH, W. A., Chem. Eng. Progr. 49, 1953, p. 141.
8. DAVIDSON, J. E., HARRISON, D., *Fluidized Particles*, Cambridge, 1963.
9. DOW, W. M., JAKOB, M., Chem. Eng. Progr. 47, 1951, p. 637.
10. ESAYAN, L., Revista de Chimie, 7, 1956.
11. ESAYAN, L., ESAYAN, M., *Fluidizarea*, Editura Tehnică, București, 1959.
12. FLOAREA, O., JINESCU, G., *Procedee intensive în operațiile unitare de transfer*, Editura Tehnică, București, 1975.
13. JINESCU, I. G., RUCKENSTEIN, E., TEOREANU, I., Hidrodinamica stratului fluidizat cu lichide. Comunicare la conferința națională de chimie fizică, București, 1968.
14. JINESCU, I. G., Teză de doctorat, Inst. Polit. Buc., 1970.

15. LEWIS, GILLILAND, BAUER, Ing. Eng. Chem. 41. 1949, p. 1104.
16. NONNENMACHER, H., Staubfließverfahren. In: Ullmanns, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, I. Band. Urban und Schwarzenberg, München, 1951.
17. REBOUX, P., Phénomènes de fluidisation, Association française de fluidisation, Paris, 1954.
18. RUCKENSTEIN, E., TEOREANU, I., Revista de Chimie, 11, 1960, p. 137.
19. RUCKENSTEIN, E., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 5, 1966, 139.
20. SAMOILĂ, M., *Fluidizarea și aplicațiile ei industriale*, Institutul de Documentație Tehnică, București, 1958.
21. SMIRNOV, N. I., LI DE EP, Mișcarea unui curent de fluid printr-un strat de particule solide (trad. din l. rusă). În: „Biblioteca Analelor Româno-Sovietice”, Seria Tehnică nr. 36, Problema de chimizare a cărbunelui și de fluidizare, 1955.
22. TEOREANU, I., Teză de doctorat, Inst. Politehnic București, 1961.
23. TURNER, R., Applications of Fluidization. În: Cremer-Davies, *Chemical Engineering Practice*, vol. 6, Butterworths, London, 1958.
24. WELLS, D. F. Fluidized-Bed Systems. În: J. Perry, *Chemical Engineers Handbook*, IV-th Edition, McGraw-Hill, New York, 1963.
25. WENDER, L., COOPER, G. T., A.I.Ch.E.J. 4, 1951, p. 15.



Analogia proceselor de transfer

În acest capitol de încheiere, se încearcă o sinteză a cunoștințelor expuse în capitolele precedente, cu intenția de a pune în evidență analogia proceselor de transfer și a deduce posibilitățile de intensificare pentru accelerarea proceselor industriale.

32.1. Considerații generale asupra proceselor de transfer

Pornind de la studiul propagării căldurii dintr-un loc cu temperatură mai înaltă într-un loc cu temperatură mai coborâtă, cercetarea proceselor de transfer s-a extins la o mare mulțime de procese naturale sau create de om, printre care unele aparent, fără elemente comune între ele; așa, sînt:

- transferul de moment (impuls sau cantitate de mișcare);
- transferul de energie, transferul termic, transferul energiei electrice;
- transferul de masă;
- transferul chimic, adică transferul de masă — prin electroni, ioni, radicali, molecule — cu schimbări de specii chimice;
- metabolismul biologic, transportul nervos, transferul genetic;
- transmisia informațiilor prin vorbire directă, prin scris sau prin telecomunicație;
- circulația curenților, marini și atmosferici, a vîntului și cicloanelor;
- propagarea epidemiilor;
- transportul călătorilor și al mărfurilor;
- propagarea culturilor și a civilizației.

Toate acestea și multe altele pot fi interpretate ca procese simple sau complexe de transfer. *Se poate risca întrebarea dacă există fenomene în afara celor de transfer.*

Orice transformare, deci orice fenomen, este rezultatul unuia sau al mai multor procese de transfer. Chiar starea de echilibru rezultă deseori din egalizarea unor fluxuri de transport în sensuri contrare.

Deși fiecare dintre aceste foarte diverse fenomene de transfer are numeroase aspecte particulare, există între ele o înaintată analogie formală.

Prin ce se aseamănă între ele fenomene atît de numeroase și diverse? Uneori, analogia lor este atît de avansată, încît este posibil să se prevadă evo-

luția unora din cunoașterea altora, mai ușor de experimentat sau de interpretat.

Așa, de exemplu, principiul de lucru al mașinilor analogice de calcul se bazează pe asemănarea analitică între ecuațiile care descriu procesele cercetate și procesele electrice, termice, hidraulice sau pneumatice, — toate, în esență, procese de transfer — de funcționare a calculatoarelor.

De aceea, multe științe și tehnici (termodinamica, hidraulica, electrotehnica, biologia, informatica) nu sînt — în esență — altceva decît dezvoltări teoretice și aplicative ale proceselor de transfer.

Considerațiile care urmează se mărginesc la procesele de transfer, care constituie procesele fundamentale ale ingineriei chimice, adică la transferul de moment și, mai ales, la transferul de căldură și la transferul de masă, deși multe constatări și rezultate au implicații mai generale.

32.1.1. Elementele comune ale proceselor de transfer

Toate procesele de transfer au cîteva elemente comune care le caracterizează ca grup și — totodată — le diferențiază prin diversitatea acestor elemente.

32.1.1.1. Entitatea transportată. Fiecare proces de transfer are ca obiect o anumită entitate (proprietate) transportată; momentul, impulsul sau cantitatea de mișcare necesară pentru a mări viteza unui fluid, căldura pentru vaporizarea unui lichid, masa lichidului transportat printr-o conductă sau a vaporilor care difuzează printr-un gaz sînt exemple de entități transportabile în procesele ingineriei chimice.

Este necesar ca entitatea transportată să fie acumulată sau să fie debitată continuu (tot printr-un proces de transfer) la punctul inițial al transportului.

32.1.1.2. Transportorii sau purtătorii de sarcină. Proprietatea este transportată de către purtători de sarcină. Aceștia sînt capabili de a prelua cîte o porțiune din cantitatea care se transportă, de a o duce și de a o descărca la punctul final al transportului sau într-un punct intermediar, pe parcurs.

În procesele ingineriei chimice sînt următoarele tipuri de purtători:

- *purtători de tip radiant*: fotoni (sau cuante de energie electromagnetică) și molecule de gaz la presiuni foarte mici;
- *purtători de tip difuzional*: molecule, atomi, ioni, electroni;
- *purtători de tip convectiv*: asociații moleculare, porțiuni de lichid, vîrtejuri.

Dintre proprietățile purtătorilor interesează în special:

- *mărimea sarcinii transportate* de fiecare purtător;
- *fluxul purtătorilor* (debitul pe unitatea de secțiune);
- *mobilitatea purtătorilor* (viteza momentană și medie);
- *drumul liber mijlociu al purtătorilor*, pentru că ei — de obicei — nu parcurg întregul drum al transportului, ci, ca niște ștafete, preiau sarcina de la alți purtători și o transmit altora similari sau de altă specie.

32.1.1.3. Diferența (căderea) de potențial. Transportul nu este posibil decît atunci cînd proprietatea transportată „cade” de la un nivel mai înalt de energie disponibilă, la un nivel mai coborît, adică atunci cînd transportul

este însoțit de o *cădere de potențial*, într-un *cîmp de potențial*, al cărui gradient determină viteza transportului în fiecare punct.

Diferența de potențial, numită și *mărime de acționare* sau — impropriu — *forță motoare* este caracteristică fiecărui fel de transport, de exemplu:

- *diferența de tensiune* pentru transportul electricității;
- *diferența de presiune* pentru transportul hidraulic sau pneumatic;
- *diferența de viteză* pentru transportul momentului;
- *diferența de temperatură* pentru transferul termic;
- *diferența de concentrație* pentru transferul de masă.

32.1.1.4. Itinerariul. Tendința naturală a transportului este de a urmări linia de cea mai mare pantă a cîmpului de potențial. Totuși, purtătorii de sarcină nu parcurg întotdeauna drumul cel mai scurt dintre punctele extreme: de-a lungul drumului multe „peripeții“ pot surveni din cauza „obstacolelor“: ciocniri, devieri, întoarceri, coalescențe, antrenări.

32.1.1.5. Mediul. Influența mediului asupra transportului este caracterizată prin proprietatea globală de comportament numită *conductivitate*.

Legea fundamentală a transportului (unidirecțional) se exprimă prin relația:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = -\kappa \frac{\partial V}{\partial x} \quad (32.1)$$

care conține majoritatea elementelor comune, caracteristice transportului.

În această relație:

- ∂P este cantitatea de entitate (proprietate) transportată;
- $\partial P / \partial \tau$ — fluxul proprietăților transportate;
- κ — conductivitatea mediului;
- ∂V — căderea de potențial;
- ∂x — porțiunea din itinerar;
- $\partial V / \partial x$ — gradientul căderii de potențial.

După diferitele entități transportate, legea fundamentală, exprimată prin relația (31.1) devine:

- legea lui *Ohm* pentru transportul electricității;
- legea lui *Newton* pentru transportul momentului;
- legea lui *Fourier* pentru transportul termic;
- legea lui *Fick* pentru transportul de masă.

32.1.2. Tipuri de transport

După tipul purtătorilor și condițiile transportului pot fi deosebite următoarele tipuri de transport:

a) *Transportul radiant*. Transportul este radiant atunci cînd se poate considera că purtătorii parcurg în linie dreaptă drumul dintre punctele extreme. Transportul prin radiații electromagnetice și transportul la presiuni mici (fără ciocniri între moleculele gazului) sînt exemple de transport radiant.

b) *Transportul difuzional*. Transportul este difuzional cînd entitatea este transportată prin purtători de tip molecular, care își fac un drum sinuos printre moleculele mediului, cu ciocniri și devieri frecvente și, implicit, cu transfer de sarcină către alți purtători. Drumul este parcurs în porțiuni scurte, neegale, între două schimbări întîmplătoare de direcție. Direcția generală a transportului rămîne însă cea a căderii de potențial.

În condițiile transportului difuzional, variația în timp a potențialului se exprimă prin ecuația:

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = \mathcal{D} \nabla^2 V \quad (32.2)$$

în care $\mathcal{D}$ este difuzivitatea mediului la proprietatea transportată.

Scriind această ecuație pentru un transport unidimensional (pe direcția x) se obține:

$$- \text{ pentru transferul termic: } \frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad (32.3)$$

$$- \text{ pentru transferul de masă: } \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (32.4)$$

unde:

$a = \lambda / c_p \rho$ este difuzivitatea termică;

D — constanta de difuziune;

t — temperatura;

C — concentrația;

τ — timpul;

λ — conductivitatea termică;

c_p — căldura masică;

ρ — densitatea mediului.

c) *Transportul convectiv*. La fluide în mișcare, peste transportul difuzional se suprapune transportul convectiv, în care purtători de tip convectiv sînt antrenați în mișcarea locală și generală — laminară sau turbulentă — a mediului.

— *Transportul convectiv, laminar*, prin purtători de tip molecular, este descris prin ecuația (pe direcția x):

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial (w_x V)}{\partial x} \quad (32.5)$$

w_x fiind viteza fluidului în direcția x .

— *Transportul convectiv, turbulent*, se realizează prin purtători formați din aglomerate moleculare, porțiuni macroscopice de fluid, vârtejuri locale generate de instabilități locale ale curgerii cu gradienti mari de viteză. Acești purtători sînt formații efemere de volume diferite și de viață diferită; ele se constituie din cauze locale, greu de decelat, parcurg o distanță oarecare și se destramă ca și cum s-ar dizolva în mediul din care a provenit, cedîndu-i sarcina lor.

Transportul turbulent este mult mai eficace tocmai din cauza masei mari și sarcinii mari a purtătorilor. Turbulența — prin vitezele ei mari — amplifică fluxul transportat.

Ecuația:

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} = (\mathcal{D} + \mathcal{D}_t) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial (w_x V)}{\partial x} \quad (32.6)$$

asemănătoare cu ecuația (32.5), în care s-a mai introdus și difuzibilitatea de turbulență $\mathcal{D}_t$, descrie — mai mult formal — transportul turbulent.

Transportul convectiv poate fi *liber* sau *forțat*, după cum el rezultă din cauze interioare (diferențe locale de densitate, temperatură) sau din cauze exterioare (pompare, agitare).

În *convecție liberă*, viteza w_x depinde de potențialul V (diferența de densitate, de temperatură) și transportul corespunde ecuației (32.5), dacă este laminar, sau ecuației (32.6), dacă este turbulent.

În *convecție forțată*, viteza w_x este independentă de potențial, se aplică aceleași ecuații (32.5) sau (32.6), în care însă ultimul termen se simplifică în $(-w_x \partial V / \partial x)$.

d) *Transportul interfazic* apare atunci când itinerariul traversează două sau mai multe faze; se caracterizează prin: schimbarea speciei purtătorilor în fiecare fază și prin „rupturi de pantă” ale gradientului de potențial la fiecare interfață.

Se admite că obstacolele în calea transportului interfazic apar în straturi subțiri de o parte și de alta a interfeței; în aceste straturi limită există gradienti mari de potențial. Turbulența locală în straturile vecine interfeței micșorează rezistența obstacolului.

Ecuația generală a transportului interfazic este:

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{\Delta V}{\sum_1^n \frac{1}{k_i A}} \quad (32.7)$$

în care:

ΔV este diferența totală de potențial;

k_i — coeficientul de transfer pentru obstacolul (faza) i ;

n — numărul fazelor de pe itinerariul transportului;

A — aria prin care se face transportul.

Numitorul ecuației (32.7) reprezintă suma rezistențelor care se opun transferului.

Coeficientul de transfer k_i este definit de ecuația:

$$\frac{dP}{d\tau} = k_i A \Delta V_i \quad (32.8)$$

în care, ΔV_i este căderea de potențial corespunzătoare transferului în faza i .

32.1.3. Procese de transfer difuzional, convectiv și turbulent

32.1.3.1. *Transferul momentului*. Se scrie legea lui *Newton* (v. vol. 8.3.1) în formele echivalente:

$$\sigma_d = - \frac{\eta}{\rho} \frac{d(\rho w)}{dy} \quad (32.9)$$

sau

$$\sigma_d = - \nu \frac{d(\rho w)}{dy} \quad (32.10)$$

în care:

σ_a este tensiunea tangențială în regim laminar (transport difuzional);

η — viscozitatea;

$\nu = \eta/\rho$ — viscozitatea cinematică;

ρ — densitatea;

w — viteza fluidului (în direcție paralelă cu tensiunea tangențială);

y — distanța (măsurată în direcția perpendiculară pe viteza w).

Produsul $\rho w = m w / \nu$ este momentul (impulsul sau cantitatea de mișcare) pe unitatea de volum.

În forma ecuației (32.10), tensiunea tangențială este proporțională cu gradientul momentului pe unitatea de volum, în direcție perpendiculară pe suprafața în care există tensiunea tangențială. Factorul de proporționalitate este viscozitatea cinematică ν , cu dimensiunile $L^2 T^{-1}$.

Analiza fizico-matematică a acestui fenomen (v. ecuația 8.32, vol. I) are ca rezultat relația:

$$\nu = \frac{1}{2} w_m l_m \quad (32.11)$$

în care: w_m este viteza medie a moleculelor (în mișcarea moleculară) și l_m este drumul liber mijlociu al moleculelor.

În mișcarea turbulentă, peste mișcarea moleculară (difuzională) se suprapune transportul convectiv, prin porțiuni macroscopice de fluid. Din lipsa unor ecuații specifice se adoptă pentru transportul convectiv o ecuație asemănătoare cu ecuația (32.10):

$$\sigma_t = \nu_t \frac{d(\rho w)}{dy} \quad (32.12)$$

în care: σ_t este tensiunea tangențială de turbulență și ν_t este viscozitatea cinematică de turbulență.

Tot prin analogie (cu ecuația 32.11) se consideră:

$$\nu_t = \frac{1}{2} w l \quad (32.13)$$

unde, w este viteza fluidului, iar l este așa-numita lungime de amestec introdusă de Prandtl, cu semnificația fizică a lungimii medii de-a lungul căreia porțiunile de fluid își păstrează individualitatea.

În curgerea turbulentă (difuzională + convectivă), cele două tensiuni tangențiale se însumează:

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_t \quad (32.14)$$

și

$$\sigma = -(\nu + \nu_t) \frac{d(\rho w)}{dy} \quad (32.15)$$

32.1.3.2. Transferul termic. Se scrie legea lui Fourier (v. vol. II, 18.1.1.2) în forma:

$$q_a = - \frac{\lambda}{c_p \rho} \frac{d(c_p \rho t)}{dy} \quad (32.16)$$

sau

$$q_a = -a \frac{d(c_p \rho t)}{dy} \quad (32.17)$$

în care:

q_a este transferul prin conducție (transport difuzional) în unitatea de timp, prin unitatea de arie;

λ — conductivitatea termică;

c_p — căldura masică, la presiune constantă;

t — temperatura;

$a = \lambda / c_p \rho$ — difuzivitatea (moleculară) termică.

Produsul $c_p \rho t$ reprezintă entalpia fluidului pe unitatea de volum.

În conformitate cu ecuația (32.17), căldura transmisă prin conducție (difuziune) în unitatea de timp prin unitatea de arie este proporțională cu gradientul entalpiei în direcția y , perpendiculară pe direcția de transfer. Coeficientul de proporționalitate este difuzivitatea termică, mărime depinzând numai de proprietățile fizice ale fluidului. Semnul minus în ecuația (32.17) arată că transferul termic se face în sensul în care temperatura scade. Difuzivitatea termică — măsură a inerției termice, adică a proprietății unui corp de a se încălzi mai repede sau mai încet prin conducție — are aceeași formulă dimensională ($L^2 T^{-1}$) ca și viscozitatea cinematică din ecuația (32.10) pentru transferul momentului.

Dacă se definește, în mod analog, o difuzivitate termică de turbulență a_t pentru transmiterea căldurii în direcția y prin mișcarea unor porțiuni macroscopice de fluid, se obține:

$$q_t = -a_t \frac{d(c_p \rho t)}{dy} \quad (32.18)$$

în care q_t este căldura transmisă prin mișcarea convectivă a fluidului, în unitatea de timp, prin unitatea de arie, în direcția y perpendiculară pe suprafața de transfer.

Căldura totală, q , transmisă prin mișcarea moleculară (difuzională) și prin mișcarea turbulentă (convectivă) a fluidului este:

$$q = q_a + q_t = -(a + a_t) \frac{d(c_p \rho t)}{dy} \quad (32.19)$$

32.1.3.3. Transferul de masă. În legea lui Fick (v. 25.1.1) scrisă în forma:

$$N_a = -D \frac{dC}{dy} \quad (32.20)$$

N_a este debitul de masă care trece prin difuziune (moleculară) prin unitatea de arie, în direcția y , perpendiculară pe suprafața de transfer;

D — constanta de difuziune;

C — concentrația substanței care difuzează.

Din ecuația (32.20) rezultă că debitul substanței care difuzează este proporțional cu gradientul concentrației, factorul de proporționalitate fiind constanta de difuziune.

Constanta de difuziune D are aceeași formulă dimensională, $L^2 T^{-1}$, ca și viscozitatea cinematică ν și difuzivitatea termică a .

Pentru transferul convectiv, se consideră, în mod analog:

$$N_t = -D_t \frac{dC}{dy} \quad (32.21)$$

în care D_t este constanta de difuziune prin turbulență.

Transferul total (molecular+convectiv) este:

$$N = N_d + \dot{N}_t = -(D + D_t) \frac{dC}{dy} \quad (32.22)$$

Asemănarea grupelor de ecuații: [(32.10), (32.17), (32.20)], [(32.12), (32.18), (32.21)] și [(32.15), (32.19), (32.22)] arată analogia celor trei fenomene studiate: transferul momentului, transferul termic și transferul de masă.

32.2. Criterii de similitudine

Numai rareori procesele de transfer pot fi descrise prin ecuații simple, cum este ecuația (32.1).

În cercetarea proceselor de transfer și în practica de proiectare, problemele se complică atât de mult încât nu se mai poate ajunge la o finalizare nici prin metode deductive analitice dintre cele mai sofisticate și nici prin simulare pe calculator cu programe cuprinzând — câte odată — sute sau mii de ecuații.

Complicațiile majore provin din:

- evoluția proceselor în spațiul tridimensional;
- geometria complicată a spațiului în care evoluează procesele;
- simultaneitatea mai multor procese de transfer;
- necunoașterea completă a unora dintre mecanismele de transfer;
- ca în toate sistemele cu populație numeroasă, caracterul aleator — stocastic și polistocastic — al proceselor de transfer [25].

Din motivele arătate mai sus se recurge la *metoda similitudinii*, care constă *dintr-o primă etapă, experimentală*, în care — pe un *model de laborator sau pilot* — se determină tipul și forma aparatului, dimensiunile și condițiile de lucru pentru obținerea rezultatului optim și *a doua etapă*, în care se transpun datele experimentale optime de la scara modelului la scara *prototipului industrial*, pe baza egalității unor „*criterii de similitudine*” scrise pentru model și pentru prototip.

Fiecare criteriu de similitudine este un raport adimensional între două mărimi de același fel, de exemplu, între două lungimi, între două cantități de energie, între două feluri de transport.

Au fost inventariate câteva sute de criterii de similitudine folosite în ingineria chimică.

Așa cum folosirea criteriilor de asemănare geometrică permite extinderea unor proprietăți geometrice la toate construcțiile (geometrice) asemenea, tot așa este valabilă transpunerea model-prototip, când modelul și prototipul sînt asemenea. Asemănarea (similitudinea) a două sau mai multe entități (figuri, obiecte, sisteme etc.) este definită prin egalitatea criteriilor de similitudine (referitoare la similitudinea care interesează: geometrică, de curgere, termică sau de masă).

Criteriile de similitudine au devenit instrumente curente de lucru în teoria și aplicațiile ingineriei chimice. Conținutul lor bogat simplifică experimentarea și calculele concentrînd în puține variabile complexitatea fenomenelor.

32.2.1. Sistematizarea unor criterii de similitudine

Profesorul *David Peretz* de la I. P. Iași a scris rapoartele posibile între fluxurile difuzional și turbulent (difuzional+convectiv) de moment, de căldură și de masă. Aceste șase fluxuri formează — luate câte două — cele 15 permutări posibile din tabelul 32.1, în care au fost notate cu R , Q , N fluxu-

Tabelul 32.1

Criterii de similitudine posibile, formate cu fluxurile (unitare) de moment, de căldură și de masă, difuzionale și turbulente (difuzionale+convective)

$\frac{R_t}{R_d} = \frac{wl}{\nu} = Re$	$\frac{Q_t}{Q_d} = \frac{\alpha l}{\gamma} = Nu$	$\frac{N_t}{N_d} = \frac{kl}{D} = Sh$
$\frac{R_d}{Q_d} \sim \frac{\nu}{\alpha} = Pr$	$\frac{R_d}{N_d} \sim \frac{\nu}{D} = Sc$	$\frac{Q_d}{N_d} \sim \frac{\alpha}{D} = Le$
$\frac{R_t}{Q_d} \sim \frac{wl}{\alpha} = Pe$	$\frac{R_t}{N_d} \sim \frac{wl}{D} = K_1$	$\frac{Q_t}{N_d} \sim \frac{\alpha l}{c_p \rho D} = K_2$
$\frac{Q_t}{R_t} \sim \frac{\alpha}{c_p \rho w} = St$	$\frac{N_t}{R_t} \sim \frac{k}{w} = K_3$	$\frac{Q_t}{N_t} \sim \frac{\alpha}{c_p \rho k} = K_4$
$\frac{R_d}{Q_t} \sim \frac{c_p \rho w}{\alpha l} = K_5$	$\frac{R_d}{N_t} \sim \frac{\nu}{kl} = K_6$	$\frac{Q_d}{N_t} \sim \frac{\alpha}{kl} = K_7$

Notații

R — flux de moment

Q — flux de căldură

N — flux de masă

Indicii $\begin{cases} d & \text{— difuzional} \\ t & \text{— turbulent (difuzional+convectiv)} \end{cases}$

Constante fizice

a — difuzivitatea termică
 c_p — căldura masică
 D — constanta de difuziune
 k — coeficient parțial de transfer de masă
 l — lungime caracteristică
 w — viteza fluidului
 α — coeficient (parțial) de transfer termic
 λ — conductivitatea termică
 ν — vîzcozitatea cinematică
 ρ — densitatea

Criterii

Re — numărul lui *Reynolds*
 Nu — „ „ *Nusselt*
 Sh — „ „ *Sherwood*
 Pr — „ „ *Prandtl*
 Sc — „ „ *Schmidt*
 Le — „ „ *Lewis*
 Pe — „ „ *Péclet*
 St — „ „ *Stanton*
 $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7$

rile (unitare) de moment, de căldură și de masă, cu indicii d și t pentru difuzional și turbulent (difuzional+convectiv).

Dintre aceste 15 criterii de similitudine, folosite curent în ingineria chimică, opt poartă numele unor oameni de știință cunoscuți; celelalte au fost notate cu $K_1, \dots, K_7$.

Ideea Profesorului *Peretz* am sistematizat-o, împreună, în graficul din fig. 32.1.

Cele șase fluxuri sint înscrise în colțurile hexagonului; fiecare linie periferică sau diagonală reprezintă un criteriu de similitudine ca raport al celor

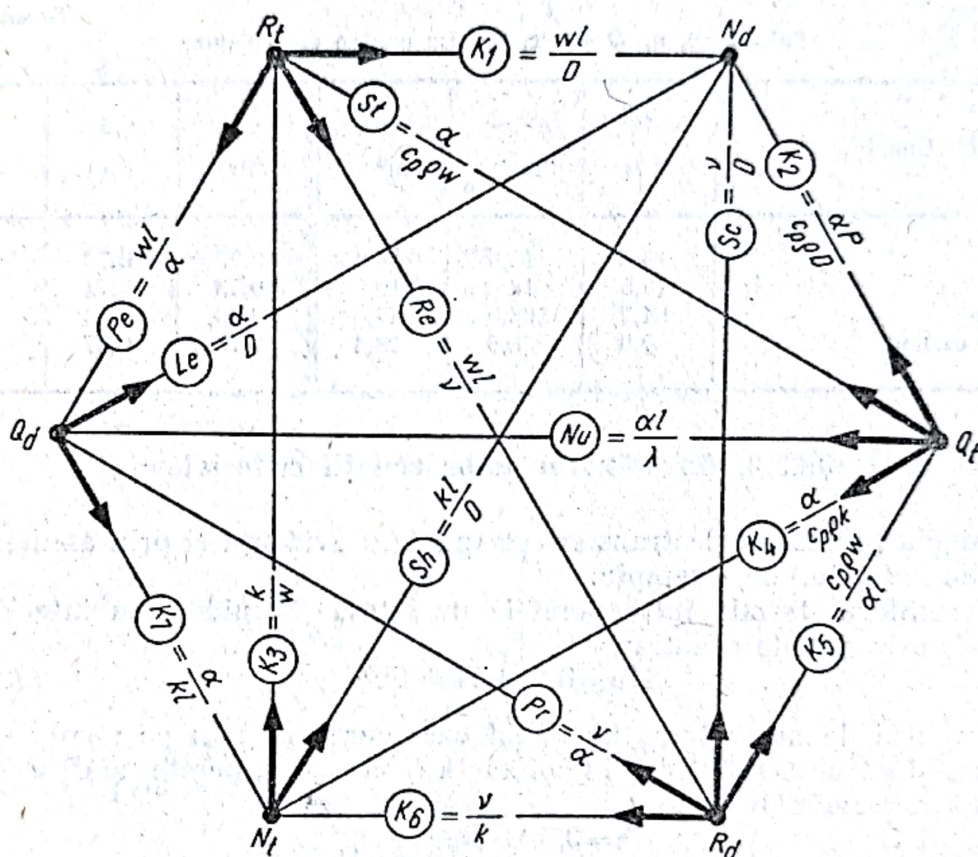


Fig. 32.1. Grafic pentru sistematizarea unor criterii de similitudine.

două fluxuri de la extremitățile liniei; sensul săgeților de la una din extremitățile fiecărei linii arată și sensul raportului; de exemplu, $Re = R_t/R_d$ (nu R_d/R_t).

Această reprezentare mai are și proprietatea că valoarea fiecărui criteriu este egală cu produsul criteriilor de similitudine luate pe oricare drum (linie frîntă) parcurs între extremitățile liniei pe care este notat criteriul care interesează (ținînd seamă de sensul săgeților). De exemplu:

$$Re = \frac{1}{St \cdot K_5} = \frac{K_1}{K_2 \cdot K_6} = \frac{K_1}{Sc} = \frac{Pe \cdot K_7}{K_6} = \frac{Pe}{Pr} = \frac{Sh}{K_3 \cdot Sc} \quad (32.21)$$

32.3. Analogia proceselor de transfer

32.3.1. Analogia mărimilor ν, a, D

În tabelul 32.2 sînt trecute, pentru cîteva gaze biatomice, valorile mărimilor: viscozitatea cinematică ν , conductivitatea termică a și constanta de difuziune D , cum și a raporturilor dintre ele $\nu/a=Pr$, $\nu/D=Sc$, $a/D=Le$. Din acest tabel se vede valoarea apropiată a acestor mărimi (pentru același gaz) și, de asemenea, valoarea apropiată a raporturilor ν/a și ν/D .

Valorile ν, a, D și Pr, Sc, Le pentru cîteva gaze

Tabelul 32.2

Gazul	$\nu \cdot 10^3$ m ² /s	$a \cdot 10^3$ m ² /s	$D \cdot 10^3$ m ² /s	ν/a (Pr)	ν/D (Sc)	a/D (Le)
Aer	13,7	18,8	18,1	0,73	0,76	1,04
Oxigen	13,5	18,6	19,9	0,73	0,71	0,97
Hidrogen	94,7	136,0	129,0	0,70	0,73	1,05
Oxid de carbon	7,0	8,9	10,4	0,79	0,67	0,85

32.3.2. Asemănarea unor ecuații criteriale

Analogia proceselor de transfer este pusă în evidență și prin asemănarea ecuațiilor criteriu, de exemplu:

a) Transferul termic între peretele unei țevi și fluidul din interior (la $Re > 10^5$) este dat de ecuația:

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,33} \quad (32.22)$$

Transferul de masă între un lichid care curge în film pe peretele unei conducte și gazul care trece prin conductă (coloana cu perete udat) este dat de ecuația asemănătoare:

$$Sh = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44} \quad (32.23)$$

b) Pentru încălzirea unei sfere (transfer termic) atîrnate într-un lichid imobil (convecție liberă) se folosește ecuația:

$$Nu = 0,56 Gr^{0,25} Pr^{0,25} \quad (32.24)$$

iar pentru dizolvarea unei sfere (transfer de masă) suspendate într-un lichid staționar, ecuația analoagă:

$$Sh = 0,6 Ar^{0,25} Sc^{0,25} \quad (32.25)$$

32.3.3. Factori de transfer j

O altă metodă pentru evidențierea și folosirea practică a analogiei dintre transferul momentului, transferul termic și transferul de masă a fost propusă de Chilton și Colburn.

Dacă se împart ambii termeni ai ecuației (32.22) cu produsul $Re \cdot Pr$, se obține:

$$\frac{Nu}{Re \cdot Pr} = 0,023 Re^{-0,2} Pr^{-0,67} \quad (32.26)$$

sau

$$St \cdot Pr^{0,67} = 0,023 Re^{0,2} \quad (32.27)$$

în care $St = Nu / (Re \cdot Pr) = \alpha / (c_p \rho w) = \alpha / (c_p G)$.

Pe de altă parte, ținând seamă de ecuația (8.11):

$$\lambda = 0,184 Re^{0,2} \quad (32.29)$$

ecuația (32.27) devine:

$$St \cdot Pr^{0,67} = \frac{1}{8} \lambda \quad (32.30)$$

În aceste relații,

α este coeficientul de transfer termic;

c_p — căldura masică a fluidului;

ρ — densitatea fluidului;

w — viteza fluidului;

$G = \rho w$ — debitul specific (de masă) al fluidului;

λ — coeficientul de frecare.

Chilton și Colburn au definit un factor de transfer de căldură j_h prin relația:

$$j_h = St \cdot Pr^{0,67} \quad (32.31)$$

cu care, ecuația (32.30) devine:

$$j_h = \frac{1}{8} \lambda \quad (32.32)$$

În mod analog, Chilton și Colburn definesc și un factor de transfer de masă j_a (difuziune) prin relația:

$$j_a = \frac{Sh}{Re \cdot Sc} (Sc)^{2/3} \quad (32.33)$$

sau

$$j_a = \frac{k}{w} (Sc)^{2/3} \quad (32.34)$$

sau, mai bine:

$$j_a = \frac{k}{w} \frac{p_{B,m}}{p} (Sc)^{2/3} \quad (32.35)$$

unde:

k este coeficientul de transfer de masă, definit ca debitul molar de substanță transferată pe unitatea de arie și unitatea de concentrație;

$p_{B,m}$ — presiunea parțială medie a componentului inert B;

p — presiunea totală.

Studiind diferite fenomene de transfer de căldură și transfer de masă, autorii acestei metode au găsit rezultate apropiate de concluzia:

$$j_a = j_h \quad (32.36)$$

și deci, împreună cu ecuația (32.32), de relația generală de analogie:

$$j_a = j_h = \frac{1}{8} \lambda \quad (32.37)$$

O aplicație a acestei analogii este determinarea prin calcul a coeficientului de transfer de masă, pe baza valorii coeficientului de transfer termic.

Din ecuațiile (32.36), (32.31) și (32.35), se obține:

$$\frac{k}{w} \frac{p_{B,m}}{p} (Sc)^{2/3} = St (Pr)^{2/3} \quad (32.38)$$

sau

$$k = \frac{\alpha}{c_p \rho} \frac{p}{p_{B,m}} \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \quad (32.39)$$

Cînd $Pr/Sc \approx 1$ și $p/p_{B,m} \approx 1$, ecuația (32.39) devine ecuația lui Lewis:

$$k = \frac{\alpha}{c_p \rho} \quad (32.40)$$

și servește pentru evaluarea aproximativă a coeficienților de transfer de substanță.

32.4. Intensificarea proceselor de transfer

Unul dintre țelurile de seamă ale ingineriei chimice este mărirea producției instalației prin intensificarea proceselor fundamentale de transfer.

În tabelul 32.1 am separat, din ecuațiile precedente, factorii favorabili, a căror creștere mărește fluxul transferului de căldură și de masă, și factorii defavorabili, a căror creștere frînează fluxul de căldură și de masă.

Industria aplică de mult astfel de mijloace de intensificare.

— *Micșorarea grosimii transversale* (δ) sau a diametrului (d) și — implicit — creșterea ariei (A) se aplică divizînd curentul de fluid prin țevile subțiri ale schimbătoarelor de căldură tubulare sau prin micșorarea, pînă la cîteva milimetri, a lățimii spirelor schimbătoarelor spirale sau dintre elementele schimbătoarelor de căldură cu plăci. Același mijloc de intensificare își arată efectul și la transferul termic în straturi granulare fixe, mobile sau fluidizate. Intensificarea proceselor prin reducerea distanțelor transversale se folosește și la decantoarele cu conuri (*Dervaux*), la separatoarele centrifuge și la extractoarele *Podbielniak*, la care divizarea lamelară a lichidului ajunge la cîteva zecimi de milimetru.

— *Reducerea numărului n de obstacole* în drumul transferului este, de asemenea, un mijloc eficace pentru intensificarea proceselor de transfer. Exemple: 1) folosirea apei dedurizate, demineralizate sau distilate evită formarea crustelor și a straturilor organice (rău conducătoare de căldură) în cazanele de abur și în răcitoarele și condensatoarele de suprafață; 2) folo-

Factori	favorabili		nefavorabili	
	transfer		transfer	
	termic	de masă	termic	de masă
Diferența de potențial	Δt	ΔC		
Numărul obstacolelor			n	n
Factori geometrici	A	A	δ, d	δ, d
Proprietăți fizice ale mediului	$\rho, c_p, \lambda, \beta$	D	η	η
Mărimi de stare	p, t	p, t		
Factori tehnologici	$w, \text{grad } w$	$w, \text{grad } w$		
Cîmpul gravitațional		g		

Notații

Δt — diferența de temperatură;
 ΔC — diferența de concentrație;
 n — numărul obstacolelor (fazelor);
 A — aria suprafeței de transfer;
 δ — grosimea stratului;
 d — diametrul;
 ρ — densitatea;
 c_p — căldura masică

λ — conductivitatea termică;
 β — coeficientul de dilatare;
 D — coeficientul de difuziune;
 η — viscozitatea;
 p — presiunea;
 t — temperatura;
 w — viteza;
 $\text{grad } w$ — gradientul vitezei;
 g — accelerația gravitațională.

sirea condensării în picături, în locul celei peliculare, elimină stratul de condensat, mărind de 4–6 ori coeficientul de transfer și, prin aceasta, debitul de condensat.

— *Modificarea proprietăților fizice* ($\rho, c_p, \lambda, \beta$) ale substanțelor este mai dificilă, din cauza restricțiilor tehnologice și economice care impun anumite substanțe și materiale. Totuși există multe exemple care ilustrează eficacitatea acestei posibilități de intensificare a proceselor de transfer, astfel, arderea sub presiune (adică la densitate sporită a gazelor) și — de asemenea — filtrarea sau centrifugarea la temperaturi mai mari, adică cu viscozitate diminuată a lichidelor.

— *Factori tehnologici: viteza (w) și gradientul vitezei ($\text{grad. } w$)* intensifică turbulența și, prin aceasta, transportul convectiv de căldură și de masă. Agitatoarele, undulațiile elementelor schimbătoarelor de căldură cu plăci, vaporizatoarele cu circulație forțată, dispozitivele cu jet sînt exemple de aparate care folosesc turbulența sporită pentru intensificarea proceselor de transfer, [18].

— *Accelerația gravitației (g)*. Tehnica centrifugării (cu aplicații multiple) se bazează pe creșterea accelerației cîmpului de forțe în care se lucrează pînă la valori de milioane de ori mai mari decît accelerația gravitațională terestră ($g=9,81 \text{ m/s}^2$).

Distilarea moleculară (v. 27.11) este un exemplu de procedeu care a devenit industrial numai prin aplicarea unui mare număr de mijloace de intensificare a proceselor de transfer.

Începînd din anii '60, Catedra de procedee și aparate a Institutului Politehnic București, devenită acum Catedra de inginerie chimică, a cercetat teme în legătură cu intensificarea proceselor de transfer.

Într-o serie de lucrări au fost studiate acțiunile pulsațiilor și vibrațiilor asupra absorbției [12], [37], rectificării [5], [6], și fluidizării [8], [9], [10], [20]. S-a dovedit că pulsațiile și vibrațiile, fie ale mediului fluid, fie ale întregului aparat, favorizează procesele de transfer mai ales ca efect al creșterii vitezei reciproce între faze și al turbulenței. Alte efecte favorabile sau defavorabile se suprapun celor menționate. Un astfel de efect favorabil al vibrațiilor este uniformizarea repartiției interioare a lichidului în coloanele cu umplutură (evitarea maldistribuției lichidului), [17], [29].

În general se obțin intensificări importante ale proceselor.

Așa de exemplu, s-a obținut creșterea coeficientului de absorbție cu 200% într-o coloană cu umplutură, în care a fost pulsată faza gazoasă cu frecvența până la 20 Hz, cu un maxim de intensificare la frecvența de rezonanță; intensificarea maximă crește cu creșterea amplitudinii [38], [39].

Un alt exemplu este creșterea de 400—500% și, în unele cazuri, mai mult, a eficacității coloanelor de rectificare cu umplutură când întreaga coloană este vibrată în direcție axială. A fost studiată eficacitatea de separare (exprimată prin numărul unităților de transfer) la frecvențe între 10 și 80 Hz și la amplitudini între 1 și 5 mm [19]. Pierderea de presiune și debitul de înecare al coloanelor nu se schimbă sensibil prin vibrație.

Prin aplicarea vibrațiilor (verticale) la aparatele de fluidizare au fost obținute efecte importante, de utilitate practică:

- micșorarea până la un sfert a căderii de presiune (și deci a consumului de energie la compresorul gazului de fluidizare);
- micșorarea până la $1/6$ a vitezei minime de fluidizare (și deci a debitului gazului de fluidizare);
- omogenizarea structurii stratului fluidizat, cu importante consecințe, cum sînt: a) evitarea curenților necontrolați, dăunători, b) evitarea segregării granulometrice în straturi polidisperse, c) creșterea de zeci de ori a transferului termic [20].

Intensificări importante ale transferului termic au fost obținute mărin­d turbulența prin barbotare de gaz în vecinătatea suprafeței de transfer și, de asemenea, prin suprapunerea convecției libere și a convecției forțate [27], [30], [31].

Efecte spectaculoase de intensificare a transferului de masă rezultă prin turbulența interfacială generată în cazurile cînd există gradienti importanți ai tensiunii superficiale (efect *Marangoni*), de exemplu la interfața dintre unii alcooli și apă [33], [34], [35]. Au fost obținute intensificări de 500—600% ale absorbției dioxidului de carbon în apă, adăugînd la suprafața apei butanol în proporție de cîteva zecimi de miimi față de debitul apei.

BIBLIOGRAFIE

1. BADEA, L., Teză de doctorat. Inst. Politehnic București, 1965.
2. BALABAN, C., MIHAIL, R., DOBRANIȘ, G., Rev. Roumaine de chimie, Bucurest, 18. 10, 1973, p. 1829.

3. BIRD, R. B., STEWART, E. W., LIGHTFOOT, E. N., *Transport Phenomena*, 4-th Printing, J. Wiley, New York, 1964.
4. BOSWORTH, R. C.L., *Transport Processes in Applied Chemistry*, Pitman, London, 1956.
5. BRATU, E. A., GOTHARD, F. A., Brevet R.S.R. nr. 48049/1965.
6. BRATU, E. A., GOTHARD, F. A., *Revista de chimie*, 18, nr. 11, 1967, p. 683.
7. BRATU, E. A., JINESCU, G. I., *Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R.*, 17, 9, 1969, p. 699.
8. BRATU, E. A., JINESCU, G. I., *Brit. Chem. Eng.* 16, 8, 1971, p. 691.
9. BRATU, E. A., JINESCU, G. I., *Génie Chim.* 104, 1971, p. 1357.
10. BRATU, E. A., JINESCU, G. I., RUCKENSTEIN, E., Comunicare la „Congresul al XXXV-lea de chimie industrială” de la Varșovia, 1964.
11. BRATU, E. A., NĂSTASE, G. I., RUCKENSTEIN, E., Comunicare la „Conferința republicană de chimie fizică generală și aplicată”, București, 1968.
12. BRATU, E. A., TUDOSE, R. Z., *Revue Roumaine de chimie*, Bucarest 11, 1966, p. 607.
13. BROWN, G. G., *Unit Operations*, J. Wiley, New York, 1950.
14. CORCORAN, W. H., OPFELL, J. B., SAGE, B. N., *Momentum Transfer in Fluids*, Academic Press, New York, 1956.
15. COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., *Chemical Engineering*, vol. I. Pergamon Press, London, 1954.
16. DOLEJALIK, B. *Podobie i modeltrovanu v himiceskoj tehnologii* (perevod s češcogo Gostop-tehnizdat), 1960.
17. DUTKAI, E., Teză de doctorat. Inst. Politehnic București, 1970.
18. FLOAREA, O., JINESCU, G. I., *Procedee intensive în operațiile unitare de transfer*, Editura Tehnică, București, 1975.
19. GOTHARD, F. A., Teză de doctorat. Inst. Politehnic București, 1967.
20. JINESCU, G. I., Teză de doctorat. Inst. Politehnic, București, 1970.
21. JINESCU, G. I., *Rev. de chimie*, 22, 3, 1971, p. 159.
22. JINESCU, G. I., FLOAREA, O., *Rev. de chimie*, 24, 1973, p. 273.
23. JINESCU, G. I., RUCKENSTEIN, E., TEOREANU, I., Hidrodinamica stratului fluidizat cu lichide. Comunicare la „Conferința națională de chimie fizică”, București, 1968.
24. IONESCU, D., DUMITRESCU, C., VÎGĂ, I., Fabricarea cărbunilor activi prin activare în strat străpuns. Comunicarea la „al 39-lea Congres internațional de chimie industrială”, București, 1970.
25. IORDACHE, O., *Procese polistocastice aplicate la fenomenele de transfer*, Editura Academiei R. S. România, București, 1982.
26. IORDACHE, O., SMIGELSCHI, O., *Ecuațiile fenomenelor de transfer de masă și de căldură*, Editura Tehnică, București, 1981.
27. RUCKENSTEIN, E., SMIGELSCHI, O., *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 43, 1965, p. T 334.
28. RUCKENSTEIN, E., *Ind. Eng. Chem., Fundamental*, 5, 1966, p. 139.
29. RUCKENSTEIN, E., DUTKAI, E., *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1968, p. 1365.
30. SMIGELSCHI, O., Teza de doctorat, Inst. Politehnic București, 1966.
31. SMIGELSCHI, O., IROD, A., Comunicare la „Sesiunea cercurilor științifice”, Inst. Politehnic București, 1968.
32. SUCIU, C. G., PĂTRAȘCU, M., *Génie Chim.*, 104, 10, 1971, p. 1304.
33. SUCIU, D. G., Teză de doctorat, Inst. Politehnic București, 1968.
34. SUCIU, D. G., SMIGELSCHI, O., Brevet depus nr. 44574/1968.
35. SUCIU, D. G., SMIGELSCHI, O., RUCKENSTEIN, E., *A.I.Ch.E.J.*, 13, 1967, p. 1120.
36. TEOREANU, I., Teză de doctorat. Inst. Politehnic București, 1961.
37. TUDOSE, R. Z., *Buletinul Institutului Politehnic Iași*, IX, fasc. 1—2, 1963, p. 163.
38. TUDOSE, R. Z., Teză de doctorat. Inst. Politehnic București, 1966.
39. TUDOSE, R. Z., LUNGU, M., BRATU, A.E., *Génie Chim.*, 104, 1971, p. 1769.

Redactor: ing. ELENA ELVIRA SBURLEA
Tehnoredactor: MARIA TRĂSNEA
Coperta: SIMONA DUMITRESCU

Bun de tipar: 26.08.1985.

Coli de tipar: 17.

C.Z.: 66-9.

Tiparul executat sub comanda nr. 70/1985
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana“ Oradea,
str. Moscovei nr. 5.
Republica Socialistă România

